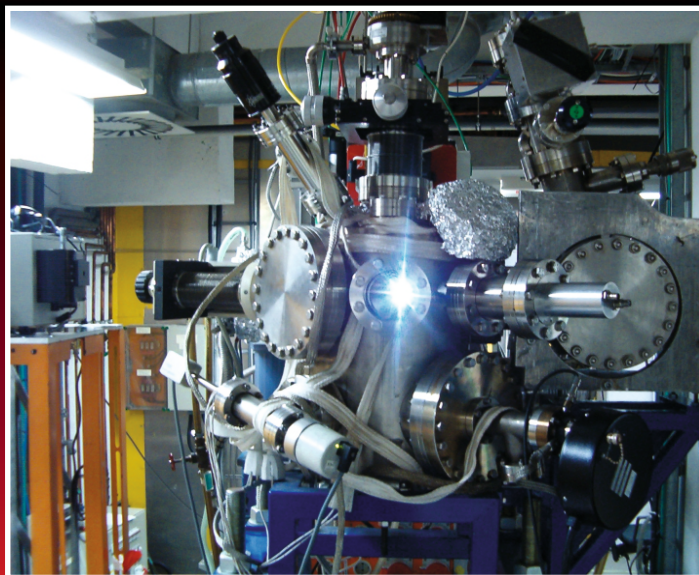


**И. Н. ОГОРОДНИКОВ  
В. Ю. ИВАНОВ**

# РАДИАЦИОННЫЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИЗЛУЧЕНИЙ НА МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ.

## ОКСИД БЕРИЛЛИЯ

Учебное пособие





Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации  
Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

И. Н. Огородников, В. Ю. Иванов

**РАДИАЦИОННЫЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ  
ИЗЛУЧЕНИЙ НА МАТЕРИАЛЫ  
ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ.  
ОКСИД БЕРИЛЛИЯ**

*Учебное пособие*

Рекомендовано методическим советом  
Уральского федерального университета для студентов вуза,  
обучающихся по направлениям подготовки магистров  
14.04.02 «Ядерная физика и технологии»,  
12.04.04 «Биотехнические системы и технологии»  
и специальности 14.05.04 «Электроника  
и автоматика физических установок»

Екатеринбург  
Издательство Уральского университета  
2019

УДК 517.9:001.891.57(076.5)

ББК 22.1я73-5+22.3я73-5

О-39

Рецензенты:

лаборатория квантовой химии и спектроскопии им. А. Л. Иванова Уральского Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (д-р хим. наук, зав. лаб. *М. В. Кузнецов*);

д-р физ.-мат. наук, гл. науч. сотр. Института физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук *В. И. Соколов*

Научный редактор — д-р физ.-мат. наук, проф. *А. В. Кружалов*

**Огородников, И. Н.**

О-39 Радиационные воздействия излучений на материалы электронной техники. Оксид бериллия : учебное пособие / И. Н. Огородников, В. Ю. Иванов. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2019. — 320 с.

ISBN 978-5-7996-2601-3

Учебное пособие «Радиационные воздействия излучений на материалы электронной техники. Оксид бериллия» направлено на развитие у студентов навыков создания теоретических и математических моделей и методов расчета современных физических установок и устройств автоматики физических установок, приборов радиационной безопасности человека и окружающей среды, а также различных приборов биофизического и медицинского назначения.

Библиогр.: 635 назв. Табл. 31. Рис. 130.

УДК 517.9:001.891.57(076.5)

ББК 22.1я73-5+22.3я73-5

ISBN 978-5-7996-2601-3

© Уральский федеральный  
университет, 2019



# Оглавление

<b>Предисловие . . . . .</b>	<b>7</b>
<b>1. Радиационные воздействия излучения на материалы и компоненты микроэлектронной техники . . . . .</b>	<b>9</b>
1.1. Влияние радиации на материалы электронной техники .	9
1.1.1. Вводные понятия и определения . . . . .	9
1.1.2. Взаимодействие фотонов с веществом . . . . .	11
1.1.3. Взаимодействие нейтронов с веществом . . . . .	13
1.1.4. Взаимодействие электронов с веществом . . . . .	14
1.2. Радиационные эффекты в МОП-структурах . . . . .	15
1.2.1. Понятие МОП-структуры . . . . .	15
1.2.2. Физические процессы в структурах при облучении	17
1.2.3. Влияние облучения на технические параметры .	20
1.3. Радиационные эффекты в биполярных транзисторах . .	30
1.3.1. Эффекты полной дозы . . . . .	32
1.3.2. Эффекты мощности дозы . . . . .	34
1.3.3. Эффекты единичного события . . . . .	36
1.4. Пути повышения радиационной стойкости компонентов .	39
<b>2. Оксид бериллия. Получение и свойства . . . . .</b>	<b>45</b>
2.1. Общая характеристика . . . . .	45
2.2. Кристаллическая структура . . . . .	49
2.3. Кристаллофизика и динамика решетки . . . . .	56
2.3.1. Динамика решетки . . . . .	59
2.3.2. Теплофизические свойства . . . . .	64
2.4. Методы получения BeO . . . . .	71
2.4.1. Поликристаллический оксид бериллия . . . . .	71
2.4.2. Методы выращивания кристаллов тугоплавких соединений . . . . .	72
2.4.3. Современные методы выращивания кристаллов BeO . . . . .	73
2.4.4. Реальная структура и качество кристаллов . . . .	75
<b>3. Энергетическая структура и электронные возбуждения .</b>	<b>79</b>
3.1. Квантово-химические расчеты электронной структуры .	79
3.2. Элементарные электронные возбуждения . . . . .	88

3.2.1.	Край фундаментального поглощения BeO . . . . .	89
3.2.2.	Экситоны в кристаллах BeO . . . . .	94
3.3.	Спектры оптических постоянных и потерь энергии . . .	104
3.3.1.	Характеристические потери энергии электронов .	106
3.3.2.	Плотность электронных состояний в верхней валентной зоне и основные уровни в BeO . . . . .	109
<b>4.</b>	<b>Сосуществование СЭ и АЛЭ . . . . .</b>	<b>111</b>
4.1.	Автолокализация электронных возбуждений . . . . .	111
4.2.	Сосуществование СЭ и АЛЭ в BeO . . . . .	112
4.3.	Короткоживущее оптическое поглощение АЛЭ в BeO . .	123
4.4.	Поляризованная люминесценция АЛЭ . . . . .	128
4.5.	Околопримесные экситоны в BeO . . . . .	133
4.6.	Особенности автолокализации экситонов в оксидах . . .	135
<b>5.</b>	<b>Дефекты решетки . . . . .</b>	<b>137</b>
5.1.	Кристаллохимические аспекты дефектообразования . . .	138
5.2.	Собственные и примесные точечные дефекты . . . . .	140
5.2.1.	Дефекты катионной подрешетки . . . . .	141
5.2.2.	Дефекты анионной подрешетки . . . . .	149
5.3.	Комплексные дефекты . . . . .	151
5.3.1.	Дивакансионные дефекты . . . . .	151
5.3.2.	Примесные ионы внедрения . . . . .	155
5.3.3.	Моделирование поведения внедренных ионов в монокристаллах оксида бериллия . . . . .	161
<b>6.</b>	<b>Оптические переходы и электронная структура дефектов</b>	<b>165</b>
6.1.	Оптические переходы в точечных дефектах . . . . .	165
6.1.1.	Оптические переходы в дефектах катионной подрешетки . . . . .	165
6.1.2.	Оптические переходы в дефектах анионной подрешетки . . . . .	170
6.2.	Люминесценция точечных дефектов . . . . .	174
6.2.1.	Люминесценция F- и F <sup>+</sup> -центров . . . . .	175
6.2.2.	Люминесценция примесных дефектов . . . . .	179
6.2.3.	Оптическая активность комплексных дефектов .	180
6.3.	Электронная структура дефектов . . . . .	182
6.3.1.	B <sup>2+</sup> -, Al <sup>2+</sup> -, Zn <sup>+</sup> -, [Li] <sup>0</sup> -центры . . . . .	183
6.3.2.	F- и F <sup>+</sup> -центры окраски . . . . .	187

<b>7. Накопление, отжиг и трансформация дефектов . . . . .</b>	<b>189</b>
7.1. Биографические дефекты . . . . .	189
7.1.1. ТСЛ и неизотермическая релаксация парамагнитных центров (80–700 К) . . . . .	190
7.1.2. Низкотемпературная ТСЛ (6–300 К) . . . . .	200
7.1.3. Термоактивационные рекомбинационные процессы при подпороговом возбуждении . . . . .	201
7.2. Накопление радиационных дефектов . . . . .	206
7.2.1. Радиационное дефектообразование в ВеО при облучении нейтронами . . . . .	208
7.2.2. Расчет пороговой энергии смещения атомов . . . . .	210
7.2.3. Образование стабильных френкелевских пар дефектов ВеО в широком диапазоне флюенсов . . . . .	211
7.3. Отжиг и трансформация радиационных дефектов . . . . .	215
7.3.1. Механизмы отжига дырочных центров . . . . .	215
7.3.2. Эффекты отжига дефектов в спектрах ЭПР кристаллов, облученных флюенсом $10^{20} \text{ см}^{-2}$ . . . . .	218
7.3.3. Трансформация оптически активных центров . . . . .	221
<b>8. Флуктуационное разупорядочение ВеО . . . . .</b>	<b>225</b>
8.1. Флуктуационная перестройка и особенности динамики решетки . . . . .	226
8.1.1. Спонтанная эмиссия электронов и фотонов . . . . .	226
8.1.2. Возможные кооперативные процессы в оксиде бериллия . . . . .	232
8.2. Спонтанная эмиссия ВеО и флуктуационная перестройка . . . . .	234
8.2.1. Модельные представления метода ФТВ . . . . .	235
8.2.2. Свидетельства перераспределения электронных возбуждений между конкурирующими каналами релаксации . . . . .	237
8.2.3. Модель флуктуационной перестройки структуры . . . . .	241
8.3. Особенности ТСЛ в области трансформации АЛЭ . . . . .	247
8.3.1. Модельные представления о ФПС в области трансформации АЛЭ . . . . .	247
8.3.2. Проявление ФПС в области низких температур . . . . .	251
<b>Заключение . . . . .</b>	<b>257</b>
<b>Список библиографических ссылок . . . . .</b>	<b>259</b>
<b>Предметно-именной указатель . . . . .</b>	<b>299</b>

<b>Приложения . . . . .</b>	<b>309</b>
А. Электронное строение оксида бериллия . . . . .	309
Б. Точечные дефекты оксида бериллия . . . . .	312
В. Электронная структура точечных дефектов . . . . .	315
Г. Температурные границы проявления «аномалий» в BeO . .	317

## Предисловие

Предлагаемое учебное пособие основано на семестровом курсе лекций по дисциплине «Радиационные воздействия ионизирующих излучений на электронные компоненты, приборы и комплексы электронной техники», которая в течение нескольких лет читается авторами для студентов физико-технологического института, обучающихся по направлениям подготовки «Ядерная физика и технологии», «Биотехнические системы и технологии» и специальности «Электроника и автоматика физических установок». Пособие может быть также полезно студентам родственных направлений и специальностей физико-технологического профиля.

Лекционный курс опирается на стандартный блок естественно-научных дисциплин, с которым студенты физико-технологического института знакомятся на более ранних этапах подготовки. Поэтому при подготовке учебного пособия и подборе материалов к нему авторы полагают, что читатель уже знаком (в объеме программы технического вуза) с основами следующих дисциплин: квантовая механика, атомная и ядерная физика, физика твердого тела, физические основы полупроводниковой электроники.

Учебное пособие состоит из нескольких взаимодополняющих глав. Глава 1 посвящена обсуждению радиационных воздействий на компоненты микроэлектроники.

В начале главы приведен краткий обзор физических процессов, происходящих при взаимодействии фотонных и корпускулярных излучений с материальной средой. В качестве примеров материальной среды здесь рассматриваются типичные материалы, являющиеся основой кремниевой микроэлектроники: полупроводник (Si) и диэлектрик в виде диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ).

Основной материал первой главы касается обсуждения последствий радиационных воздействий на базовые элементы современной микроэлектроники — структуры типа металл–оксид–полупроводник (МОП-структуры) и биполярные транзисторы (БТ). Дан анализ публикаций, представленных преимущественно в зарубежных изданиях.

В завершении первой главы обсуждаются наиболее перспективные направления повышения радиационной стойкости компонентов микроэлектронной техники, отмечается важность повышения радиационной стойкости оксидного диэлектрика, используемого в качестве изолирующего материала в микроэлектронных компонентах. Повышение ра-

диационной стойкости изолирующего материала возможно двумя путями: за счет улучшения радиационно-физических свойств исходного диоксида кремния, чему посвящены многочисленные публикации, и за счет использования другого подходящего бинарного оксида с более высокой радиационной стойкостью. В рамках второго пути рассматриваются две возможности: применение технологии «кремний-на-сапфире» (исследованию оксида алюминия (сапфир) посвящены многочисленные публикации, выявляющие достоинства и вскрывающие потенциальные недостатки технологии), а также использование оксида бериллия в виде легкой, радиационно-стойкой керамики [1–3] или наноразмерных квантовых структур [4–6].

Идея использования BeO-керамики в компонентах микроэлектронной техники была высказана более четверти века тому назад (например, см. [7–14]), но сам материал – оксид бериллия – оставался недостаточно изученным для подобных практических применений. Основное направление исследований BeO долгое время лежало в другой плоскости и было связано с изучением возможности практических применений BeO в качестве тканеэквивалентного радиационного детектора (термолюминесцентного дозиметра — ТЛД [15–17], чувствительного радиационного детектора на основе явления термостимулированной экзоэлектронной эмиссии [18], ТЛД в системе персональной дозиметрии [19, 20]), электроизоляционного материала с повышенной теплопроводимостью [21], радиационно-стойкого материала для ядерного реакторостроения [22] и лазерных технологий [23–26].

Положение кардинально изменилось с разработкой в конце 70-х гг. прошлого века отечественной технологии выращивания объемных монокристаллов BeO оптического качества. Используя отечественные монокристаллы оксида бериллия, выращенные В. А. Масловым, научная группа уральских ученых под руководством А. В. Кружалова выполнила пионерские исследования динамики электронных возбуждений, люминесценции и радиационного дефектообразования. Авторы настоящего учебного пособия в течение многих лет принимали непосредственное участие в этих исследованиях. Промежуточные результаты исследований сотрудников научной группы были в разное время подытожены в многочисленных диссертационных работах [27–40] и опубликованы в нескольких тематических обзорах [41–49]. Многие из этих публикаций стали уже библиографической редкостью. Кроме того, появились новые данные, которые потребовали осмысления. Главы 2–8 содержат лишь часть известных данных по BeO, выбранных в русле заявленной темы учебного пособия.

# **1. Радиационные воздействия излучения на материалы и компоненты микроэлектронной техники**

Современная микроэлектроника используется, пожалуй, во всех областях предметной деятельности человека. В некоторых из них (например, в освоении космического пространства) микроэлектроника в процессе эксплуатации может длительное время подвергаться воздействию фотонных и корпускулярных излучений различного вида. При современной технологической норме (менее 100 нм) такое воздействие может приводить к ряду совершенно нежелательных последствий, которые объединяют общим названием — *радиационные эффекты в электрических цепях*. Первые исследования радиационных эффектов в материалах электронной техники начались еще в прошлом веке в связи с исследованиями возможности создания микроэлектронной техники, способной функционировать в космическом пространстве (например, в радиационном поясе планеты), а также минимизировать воздействие последствий ядерного взрыва на компоненты электронной техники. Изучение механизмов возникновения этих эффектов необходимо для создания радиационно-стойкой электроники, надежно работающей в «экстремальных» условиях [50–53].

## **1.1. Влияние радиации на материалы электронной техники**

### **1.1.1. Вводные понятия и определения**

Прохождение излучения через материальную среду сопровождается различными реакциями взаимодействия излучения и элементов материальной среды: рассеянием, поглощением, делением и т. п. С точки зрения рассматриваемой предметной области наиболее значимой представляется группа явлений с условным названием «реакция поглощения». В результате этой реакции в электронных цепях может происходить образование нежелательных радиационных эффектов, которые принято классифицировать на *необратимые, частично обратимые и полностью обратимые* эффекты.

В процессах взаимодействия различных видов излучения с материальной средой (в т. ч. по степени сложности таких взаимодействий) имеют место существенные отличия. Однако с точки зрения физики конденсированного состояния можно ограничиться обсуждением толь-

ко двух основных универсальных физических механизмов, которые обуславливают практически все наблюдаемые повреждения рабочего вещества компонентов электронной техники [54–58].

*Ионизационный механизм* соответствует возбуждению электронной подсистемы, когда поглощение энергии материальной средой (полупроводник или изолирующий слой) приводит к образованию свободных зарядов. Возбуждение электронной подсистемы возможно как фотонным (рентгеновское или гамма-излучение), так и корпускулярным (нейтроны или заряженные частицы) излучениями. Разделенные электроны и дырки могут мигрировать до тех пор, пока они не будут локализованы на тех или иных центрах захвата. Локализация носителей заряда способствует накоплению заряда в локальной области и созданию дополнительных (нежелательных, паразитных) электрических полей. Электронные компоненты, принцип работы которых основан на поверхностной проводимости (например, МОП-транзисторы), являются наиболее уязвимыми к повреждению посредством ионизационного механизма.

*Ударный механизм* соответствует возбуждению ионной подсистемы, когда поглощение энергии материальной средой приводит к «вытеснению» атома из регулярного узла кристаллической решетки. Возникновение при этом радиационного дефекта изменяет электронные свойства кристалла. В компонентах электронной техники ударный механизм проявляется преимущественно при воздействии быстрых нейтронов. Однако заряженные частицы (например, вторичные электроны при *комптоновском* эффекте) также могут вызывать создание радиационных дефектов по ударному механизму. Электронные компоненты, принцип работы которых основан на объемной проводимости (например, биполярные транзисторы и диоды), являются наиболее уязвимыми к повреждению посредством ударного механизма.

Каждый вид ионизирующего излучения вызывает какой-то один доминирующий радиационный эффект в материальной среде. Табл. 1.1 подытоживает известные данные для самого популярного кремниевого полупроводника.

В дополнение к обсуждаемым физическим явлениям при описании радиационных воздействий ионизирующего излучения на компоненты электронной техники используют два новых понятия [54–58].

1. Эффект полной дозы (англ. *total dose effect*, TDE) – эффект, проявляющийся при постепенном возрастании количества захваченных дырок и электронов в изолирующем слое полупроводника или увеличении концентрации дефектов в объеме устройства. Данные радиационные эффекты возникают при длительном облучении и имеют



Таблица 1.1

**Радиационные эффекты в кремнии [54]**

Тип излучения	Энергия	Основная реакция взаимодействия	Основной радиационный эффект в Si и SiO <sub>2</sub>	Вторичный радиационный эффект в Si и SiO <sub>2</sub>
Фотоны	Низкой энергии	Фотоэффект	Ионизационный	Ударный
	Средней энергии	Комптоновский эффект		
	Высокой энергии	Эффект образования пар		
Нейтроны	Тепловые	Радиационный захват	Ударный	Ионизационный
	Быстрые	Упругое столкновение		

накопительный характер (количество повреждений пропорционально времени облучения). Здесь подразумевается, что устройство подвергалось облучению как единое целое, в результате хаотичного взаимодействия частиц с материальной средой. Подобные эффекты обычно характеризуют отклонением основных эксплуатационных параметров устройства от номинальных значений.

2. Эффект единичного события (англ. *single event effect*, SEE) обусловлен распределением заряда, образованным на пути следования (трека) одной частицы, пересекающей рабочую область компонента электронной техники. Данные радиационные эффекты могут привести как к необратимым, так и к обратимым последствиям. В отличие от эффектов полной дозы эффекты единичного события будут проявляться случайным образом. Для их появления компоненту электронной техники не требуется находится под длительным облучением. Радиационный эффект проявляет себя незамедлительно. Здесь подразумевается, что только незначительная часть устройства находится под облучением. Основная характеристика такого эффекта – частота проявления.

### 1.1.2. Взаимодействие фотонов с веществом

Воздействие фотонного излучения (рентгеновское, гамма-излучение) на компоненты электронной техники приводит преимущественно к ионизационным эффектам [58]. Для характеристики количества

энергии, вовлекаемой в ионизационный эффект, используют термин *ионизационная доза*. Для характеристики количества энергии, поглощенной за все время облучения, применяют термин *полная ионизационная доза* (англ. *total ionizing dose*). Существует множество разновидностей взаимодействия фотонного излучения с материальной средой. Для дальнейшего обсуждения будем использовать только три основные разновидности такого взаимодействия [54, 55]:

- фотоэффект;
- комптоновский эффект;
- эффект образования пар.

На рис. 1.1 представлена диаграмма, построенная в координатах: энергия фотона — атомный номер элементов материальной среды, — которая показывает области энергии, где преобладают упомянутые процессы взаимодействия фотонов с материальной средой.

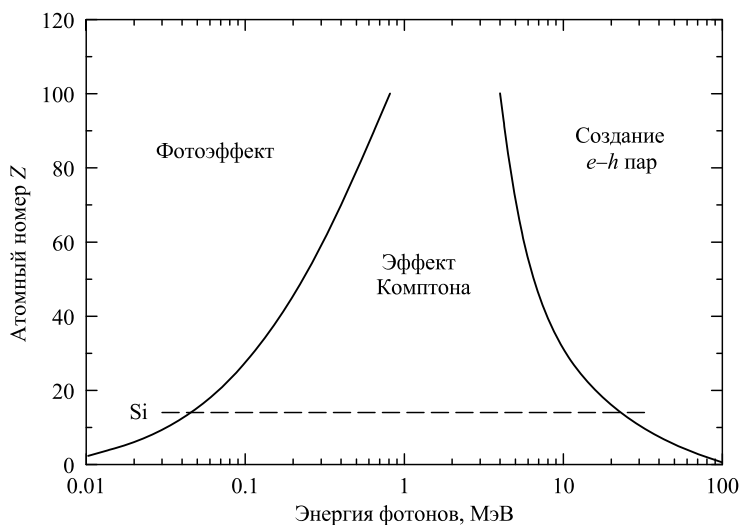


Рис. 1.1. Диаграмма, показывающая области энергии, в которых преобладают различные основные процессы взаимодействия фотонов с материальной средой. Сплошные линии соответствуют равенству поперечных сечений взаимодействия для соседних эффектов. Штриховая прямая иллюстрирует ситуацию взаимодействия фотонов с Si [57]

Введем условное разбиение диапазона энергий на три области: низкие, средние и высокие. Для заданного эффективного атомного номера  $Z$  характерные энергетические границы областей (см. пример для Si) однозначно определяются диаграммой, рис. 1.1.

*Фотоэффект* дает преимущественный вклад во взаимодействие фотонов с материальной средой при сравнительно низких энергиях фотонов, например, рентгеновское излучение.

Комптоновский эффект доминирует в области средних энергий.

Образование пар – это пороговый эффект с границей в 1.022 МэВ. Экспериментально установлено [59], что в непроводящих структурах диоксида кремния могут создаваться электронно-дырочные пары.

В табл. 1.2 представлены энергия, необходимая для ионизации, и скорость генерации – функция, отражающая способность к ионизации Si и SiO<sub>2</sub>. После создания разделенных носителей заряда электроны и дырки могут рекомбинировать, что создает предпосылки для возникновения одного из эффектов единичного события.

Таблица 1.2

Энергия ионизации и скорость генерации для Si и SiO<sub>2</sub> [59]

Вещество	Энергия ионизации, эВ	Скорость генерации, 10 <sup>14</sup> пар/(Гр см <sup>3</sup> )
Кремний (Si)	3.6	40.0
Диоксид кремния (SiO <sub>2</sub> )	18.0	8.2

### 1.1.3. Взаимодействие нейтронов с веществом

В отличие от фотонного излучения, воздействие нейтронов на компоненты электронной техники приводит преимущественно к созданию френкелевских пар дефектов [54]. На рис. 1.2 изображена схематическая диаграмма, иллюстрирующая образования френкелевской пары радиационных дефектов типа вакансии–междоузельный атом при воздействии первичного излучения.

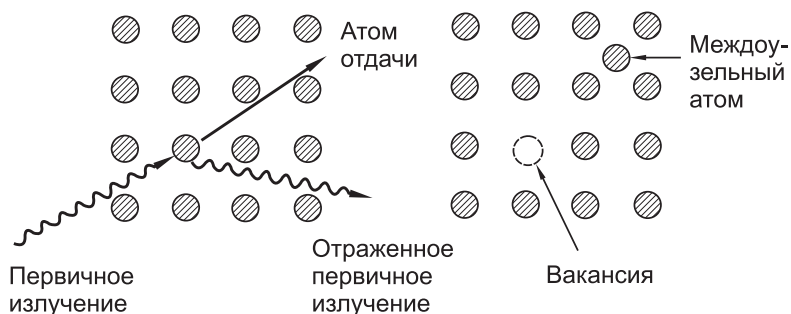


Рис. 1.2. Образование френкелевской пары дефектов (вакансия–междоузельный атом) в кристаллической решетке [55]

При элементарных актах взаимодействия с веществом происходит перенос энергии нейтронов к атомам материальной среды. В процессе переноса различают следующие механизмы взаимодействия:

- упругое рассеяние;
- неупругое рассеяние;
- радиационный захват;
- ядерные реакции;
- деление ядер.

В случае быстрых нейтронов, т.е. нейтронов из диапазона высоких энергий, реакция упругого рассеяния является доминирующим процессом взаимодействия нейтронов с атомами материальной среды. При каждом взаимодействии (столкновении) нейтрон будет терять часть своей энергии путем передачи ее т.н. *ядру отдачи* (атому отдачи). Из простых кинематических представлений очевидно, что чем меньше масса ядра поглощающей среды, тем больше энергии нейтрон может передать этому ядру. Быстрые нейтроны замедляются до тепловых путем многократного рассеяния. Для тепловых нейтронов картина взаимодействия меняется: в этом случае основным процессом взаимодействия с атомами материальной среды будет реакция радиационного захвата ( $n, \gamma$ ). Энергия, которая выделяется в результате ядерной реакции, зависит лишь от образованного в результате реакции составного ядра.

### 1.1.4. Взаимодействие электронов с веществом

Электронное излучение получают инструментальными средствами (ускорители электронов), либо в результате ядерных реакций. В последнем случае принято говорить о  $\beta$ -излучении, частицы которого имеют непрерывный энергетический спектр, простирающийся от нуля до некоторого значения энергии, максимального для данной ядерной реакции. При прохождении высокоэнергетических электронов через вещество происходят следующие процессы взаимодействия с материальной средой [60]:

- ионизация атомов;
- взаимодействие электронов с кулоновским полем ядер, приводящее к возникновению тормозного излучения;
- упругие столкновения электронов с ядрами, приводящие к смещению атомов среды.

Потери энергии в результате этих процессов называют, соответственно, ионизационными, радиационными и потерями на упругие столкновения.

Средние потери энергии электрона при прохождении через вещество в различных процессах рассчитывают обычно на единицу пути

и обозначают следующим образом:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{ион.}}, \quad \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{рад.}}, \quad \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{упр.}}.$$

Потери на ионизацию значительно превышают все остальные виды потерь [61]:

$$\frac{(dE/dx)_{\text{упр.}}}{(dE/dx)_{\text{ион.}}} = 0.001; \quad \frac{(dE/dx)_{\text{рад.}}}{(dE/dx)_{\text{ион.}}} = \frac{E_e Z}{1600 m c^2},$$

где  $E_e$  и  $m$  – энергия и масса электрона,  $c$  – скорость света.

Ионизация вещества возможна, если выполняется соотношение

$$E_e \geq \frac{E_g M_A}{4 m},$$

где  $E_g$  – ширина запрещенной зоны и  $M_A$  – атомная масса элемента материальной среды, подвергаемой бомбардировке электронами. Расчет величины  $(dE/dx)$  необходим для определения энергии, поглощаемой веществом при облучении.

## 1.2. Радиационные эффекты в МОП-структурах

### 1.2.1. Понятие МОП-структуры

Русскоязычная аббревиатура МОП (металл–оксид–полупроводник) или МДП (металл–диэлектрик–полупроводник) соответствует оригинальной аббревиатуре MOSFET (англ. *metall–oxide–semiconductor*, MOS) и (англ. *field effect transistor*, FET). Рассмотрим некоторые понятия и определения из физики МОП-структур [62], которые понадобятся для дальнейшего обсуждения.

Типичная МОП-структура состоит из следующих конструктивных элементов (рис. 1.3):

- затвор (англ. *gate*, G);
- исток (англ. *source*, S);
- сток (англ. *drain*, D);
- подложка (англ. *substrate*, SB).

Затвор представляет собой металлический электрод, который отделен от полупроводника тонким изолирующим слоем диоксида кремния  $\text{SiO}_2$ . На рис. 1.3 этот слой оксида обозначен буквами ( $ox$ ), его толщину обозначают  $t_{ox}$ .

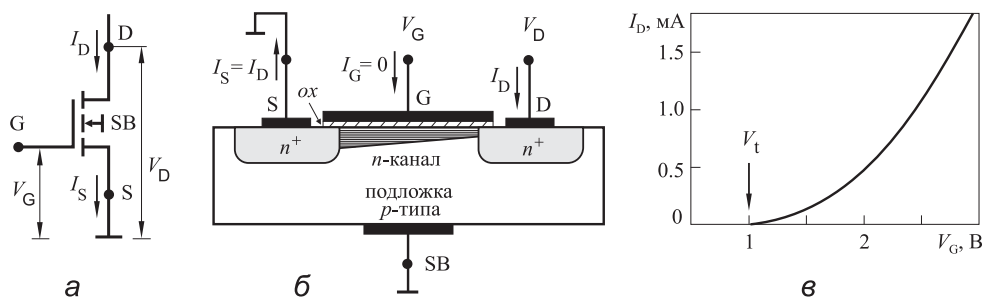


Рис. 1.3. МОП-структура с индуцированным  $n$ -каналом:  $a$  – принципиальная электрическая схема,  $b$  – конструктивные особенности,  $в$  – вольт-амперная характеристика. Буквами  $ox$  обозначен изолирующий слой диоксида кремния  $SiO_2$  толщиной  $t_{ox}$  [62]

Часть полупроводника, расположенная под затвором между истоком и стоком, называется *каналом*. Протекающий через канал ток зависит от приложенного к затвору напряжения. В МОП-структурах применяют несколько различных видов каналов.

В зависимости от типа основных носителей заряда в канале различают структуры с  $n$ -каналом (электронная проводимость) и  $p$ -каналом (дырочная проводимость).

В зависимости от состояния проводимости канала при нулевом напряжении затвор–исток ( $V_G = 0$ ) различают собственный, или встроенный (англ. *depletion mode device*), и индуцированный, или инверсный, каналы (англ. *enhancement mode device*). При  $V_G = 0$  индуцированный канал закрыт, а встроенный – открыт. В цифровой и силовой технике используются преимущественно МОП-структуры с индуцированным каналом, тогда как в аналоговой схемотехнике применяют приборы с обоими типами каналов.

На качественном уровне работа МОП-структуры (рис. 1.3,  $a$ ) выглядит следующим образом. При нулевом управляющем потенциале ( $V_G = 0$ ) ток стока  $I_D$  ограничен обратным током насыщения двух запертых  $pn$ -переходов, является несущественным, им можно пренебречь, и, следовательно, канал находится в непроводящем (выключенном) состоянии. Если к затвору приложить сравнительно небольшое положительное напряжение  $V_G < V_t$ , то подзатворная область будет обеднена основными носителями заряда (в данном случае это дырки) вследствие их миграции в положительном электрическом поле. Обедненная область будет играть роль изолятора, и опять ток  $I_D$  будет несущественным. При увеличении приложенного напряжения  $V_G$  значительная часть неосновных носителей заряда (в данном случае это электроны) будет притягиваться в подзатворную область. Эти электро-

ны поступают как из объема подложки, так и из источника и области стока. При достижении порогового значения концентрации электронов в подзатворной области образуется проводящий  $n$ -канал, через который протекает существенная часть тока  $I_D$ . В этом случае канал находится в проводящем (включенном) состоянии. Концентрация электронов в канале контролируется величиной приложенного напряжения  $V_G$ , что позволяет модулировать величину тока  $I_D$  приложенным напряжением  $V_G$  (см. вольт-амперную характеристику на рис. 1.3, в). Функционирование МОП-структуры с  $p$ -каналом происходит аналогично, но полярность напряжения и знаки носителей следует заменить на противоположные.

Пороговым напряжением включения (напряжением отсечки)  $V_t$  называют минимальное значение управляющего потенциала  $V_G$ , которое вызывает протекание сколько-нибудь заметного тока  $I_D$ . Это значение указано на рис. 1.3, в. При  $V_G < V_t$  канал остается закрытым.

### 1.2.2. Физические процессы в структурах при облучении

При облучении ионизирующим излучением МОП-структур в общем случае наблюдается деградация одного или нескольких параметров. В качестве примера перечислим некоторые параметры, но этот список не претендует на полноту:

- напряжение отсечки (англ. *threshold voltage*);
- крутизна передаточной характеристики ( $\Delta I_D / \Delta V_G$ ) (англ. *forward transconductance*);
- токи утечки канала (англ. *channel leakage*);
- шумовые характеристики (англ. *noise*).

Величина деградации параметров МОП-структуры под радиационным воздействием может зависеть от мощности дозы (мощности флюенса). После прекращения облучения эта величина может не сохраняться постоянной.

С точки зрения физики радиационные повреждения МОП-структур накапливаются в изолирующем оксидном слое  $\text{SiO}_2$  (англ. *oxide*) и на границе раздела (англ. *interface*) между подложкой устройства и оксидным слоем [56]. Их идентифицируют следующим образом:

- накопление носителей заряда (положительных), локализованных на центрах захвата в подзатворном изолирующем оксиде (англ. *gate oxide*) и/или в оксидном слое, применяемом для межконтурной изоляции (англ. *field oxide*);
- увеличение концентрации центров захвата на границе раздела оксид–полупроводник (интерфейсные центры захвата);

- увеличение концентрации центров захвата в объеме изолирующего оксидного слоя (оксидные центры захвата).

Прохождение частиц через МОП-структуру сопровождается ионизацией атомов, приводящей к образованию разделенных носителей заряда (электронов и дырок) вдоль трека движения частицы. Концентрация созданных в этом процессе носителей заряда пропорциональна переданной частицей энергии, т.е. пропорциональна полной поглощенной дозе. Судьба носителей заряда, созданных радиацией в подзатворном диэлектрике, различна: часть  $e - h$  пар сразу рекомбинирует, а оставшиеся электроны и дырки могут быть разделены, дрейфуя в приложенном электрическом поле (для  $n$ -канала  $V_G > 0$ ).

В общем случае интерфейсные ловушки (англ. *interface traps*, IT) способны захватывать из канала как дырки, так и электроны. Конкретное их состояние зависит не только от параметров радиационного воздействия, но и от типа облучаемой МОП-структуры. В большинстве случаев итоговый наведенный электрический заряд в интерфейсном слое бывает положительным для  $p$ -канала и отрицательным для  $n$ -канала. Оксидные центры захвата (англ. *oxide traps*, OT) также способны захватывать как электроны, так и дырки, однако на каждый захваченный электрон в этом слое приходится от  $10^3$  до  $10^6$  захваченных дырок. Поэтому итоговый наведенный электрический заряд в оксидном слое всегда положителен. Физические причины этого связывают с различиями в подвижности электронов и дырок.

В  $\text{SiO}_2$  электроны характеризуются сравнительно высокой подвижностью ( $\mu_n = 20 \text{ см}^2/(\text{В с})$ ), поэтому они быстро двигаются по направлению к затвору, достигают затворного контакта и покидают подзатворный оксидный слой.

Механизм переноса дырок в  $\text{SiO}_2$  реализуется через прыжковую миграцию дырочных поляронов по локальным состояниям центров захвата. Полярон – это квазичастица, представляющая собой носитель элементарного заряда (например, электрон, дырка, ион водорода), особым образом взаимодействующий с локальными колебаниями кристаллической решетки. Одним из фундаментальных свойств полярона является способность вызывать поляризацию решетки (релаксацию решетки) в своем локальном окружении. Вследствие этого, эффективная масса носителя заряда в поляронном состоянии много больше таковой для свободного носителя заряда. На качественном уровне поляронный транспорт в оксиде выглядит следующим образом. Рассмотрим систему мелких дырочных центров захвата, которые в начальный момент времени не заполнены. При захвате дырки на один из уровней системы происходит локальная релаксация решетки (поляронный эф-



фект), углубляющая потенциальную яму. Однако захваченная дырка находится не на дне потенциальной ямы, а на некотором промежуточном уровне, соответствующем энергии тепловых колебаний решетки. С этого уровня возможен туннельный перенос дырки на соседнюю (пустую) ловушку. После локализации дырки в новой ловушке происходит релаксация решетки, углубляющая потенциальную яму. Далее процесс повторяется. Именно большая эффективная масса дырки в поларонном состоянии обуславливает понижение ее подвижности.

В результате этого явления подвижность дырок в  $\text{SiO}_2$  очень мала (от  $10^{-4}$  до  $10^{-11} \text{ см}^2/(\text{В с})$ ), поэтому дырки будут медленно смещаться к границе раздела между подзатворным оксидным слоем и полупроводником. Роль этих дырок двояка – они могут быть захвачены дырочными центрами захвата в подзатворном оксидном слое или достигнуть границы оксид–полупроводник (интерфейс), где они могут сами создать ловушки для локализации электронов.

Количество рекомбинирующих носителей заряда зависит от т.н. «фракционного выхода заряда» (англ. *fractional charge yield*), который является функцией от следующих факторов: напряженность приложенного электрического поля, вид и плотность энергии падающего излучения. На рис. 1.4 приведен пример данной зависимости для диоксида кремния, синтезированного термическим окислением. Другие диэлектрики (например,  $\text{SiN}$ ) менее изучены в этом отношении, информация по ним обычно отсутствует.

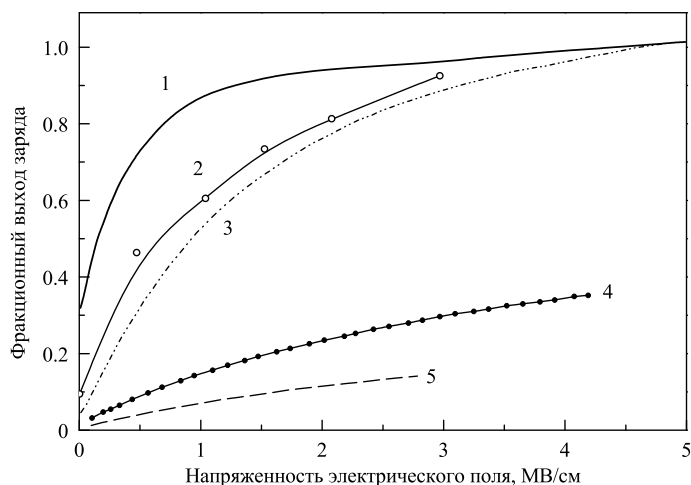


Рис. 1.4. Зависимость фракционного выхода заряда от напряженности электрического поля для различных видов облучения: (1) – 12 МэВ электроны и  $^{60}\text{Co}$ , (2) – 10 кэВ рентгеновское излучение, (3) – 5 кэВ электроны, (4) – 700 кэВ протоны, (5) – 2 МэВ  $\alpha$ -частицы [63]

### 1.2.3. Влияние облучения на технические параметры

**Напряжение отсечки  $V_t$ .** Электрический заряд, накопленный в оксидном слое на ОТ-ловушках, создает дополнительный отрицательный потенциал  $\Delta V_{OT}$ , который изменяет величину напряжения отсечки  $V_t$ . В рамках простейшей модели  $\Delta V_{OT}$  пропорционален  $t_{ox}^2$ . В действительности максимум концентрационного профиля по глубине оксидного слоя расположен вблизи границы раздела Si/SiO<sub>2</sub> [54–58]:

$$\Delta V_{OT} = -\frac{q}{C_{ox}} \Delta N_{OT} = -\frac{q}{\varepsilon_{ox}} t_{ox} \Delta N_{OT}, \quad (1.1)$$

где  $q$  – элементарный электрический заряд ( $1.6 \times 10^{-19}$  Кл);

$t_{ox}$  – толщина оксидного слоя, м;

$\varepsilon_{ox}$  – диэлектрическая постоянная оксидного слоя, Ф/м;

$C_{ox} = \varepsilon_{ox}/t_{ox}$  – удельная емкость МОП-структуры, Ф/м<sup>2</sup>;

$\Delta N_{OT}$  – количество дырок, локализованных на ОТ-ловушках, отнесенное к единице площади, м<sup>-2</sup>:

$$N_{OT} = \int_0^{t_{ox}} n_{ht}(x) dx, \quad (1.2)$$

где  $n_{ht}$  – количество дырок, локализованных на ОТ-ловушках в слое с координатой  $x$ , отнесенное к единице площади, м<sup>-2</sup>. Ось  $x$  проведена вдоль нормали (перпендикуляр) к границе раздела Si/SiO<sub>2</sub>. Величина  $n_{ht}$  принимается постоянной для любого плоско-параллельного слоя, где  $x = \text{const}$ . Величина  $\Delta N_{OT}$  пропорциональна толщине  $t_{ox}$ .

В IT-ловушках на границе раздела изолирующего оксидного слоя и полупроводника также происходит накопление добавочного электрического заряда. Суммарный накопленный заряд может быть положительным, нейтральным или отрицательным. В зависимости от зарядовых состояний интерфейсные ловушки (IT) подразделяют на *доноры* и *акцепторы*.

Локальный уровень донорного центра с локализованным электроном имеет нейтральное зарядовое состояние и расположен ниже уровня Ферми. При делокализации электрона он приобретает положительный заряд и смещается по энергии выше уровня Ферми.

Локальный уровень акцепторного центра с локализованной дыркой имеет нейтральное зарядовое состояние и расположен выше уровня Ферми. При делокализации дырки он приобретает отрицательный заряд и смещается по энергии ниже уровня Ферми.

Приложение положительного напряжения  $V_G$  к затвору МОП-структуры вызывает смещение уровней ИТ-ловушек по энергии вниз относительно уровня Ферми. Экспериментальные данные свидетельствуют, что ИТ-ловушки имеют преимущественно акцепторную природу (нейтральные или отрицательно заряженные) в  $n$ -МОП-структурах и преимущественно донорную природу (нейтральные или положительно заряженные) в  $p$ -МОП-структурах.

В результате этого управляющий потенциал в области канала проводимости приобретает добавочное значение  $\Delta V_{IT}$ :

$$\Delta V_{IT} = -\frac{\Delta Q_{IT}}{C_{OX}}, \quad (1.3)$$

где  $\Delta Q_{IT}$  – заряд, накопленный на границе оксид–полупроводник.

Полное изменение напряжения отсечки  $\Delta V_t$  можно оценить по формуле

$$\Delta V_t = \Delta V_{OT} + \Delta V_{IT} = -\frac{\Delta Q_{OT} + \Delta Q_{IT}}{C_{OX}}. \quad (1.4)$$

На рис. 1.5 приведены типичные зависимости изменения уровня управляющего потенциала  $\Delta V_t$  от поглощенной дозы для МОП-структуры с  $n$ - и  $p$ -каналами. Из рис. 1.5 видно, что МОП-структура с  $n$ -

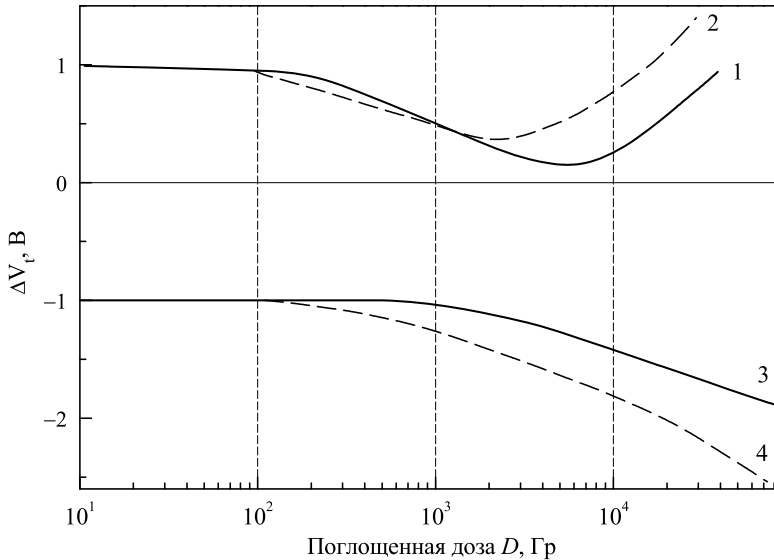


Рис. 1.5. Зависимости изменения уровня управляющего потенциала  $\Delta V_t$  от поглощенной дозы  $D$  для МОП-структур с  $n$ - (1, 2) и  $p$ -каналом (3, 4) в проводящем (1, 3) и выключенном (2, 4) состояниях [50]

каналом при небольших поглощенных дозах характеризуется снижением  $\Delta V_t$ , поскольку доминирующим фактором является накопленный в оксиде (ОТ-ловушки) положительный заряд. С увеличением поглощенной дозы наблюдается возрастание изменения напряжения отсечки  $\Delta V_t$ , что вызвано накопленным на границе Si/SiO<sub>2</sub> (ИТ-ловушки) отрицательным зарядом. Другая МОП-структура с  $p$ -каналом характеризуется монотонным уменьшением  $\Delta V_t$ , поскольку для нее все ловушки могут быть заряжены либо положительно, либо остаются нейтральными, если нет локализованного заряда.

**Зависимость тока стока от напряжения затвор–исток  $I_D - V_G$ .** Накопление заряда в оксидном слое (ОТ-ловушки) и на границе слоев оксид–полупроводник (ИТ-ловушки) приводит не только к изменению напряжения отсечки  $V_t$ , но и вызывает значительные изменения в зависимости  $I_D - V_G$  (ток стока от напряжения затвор–исток) [56]. На рис. 1.6 приведены зависимости  $I_D - V_G$  для МОП-структур с  $n$ - и  $p$ -каналами.

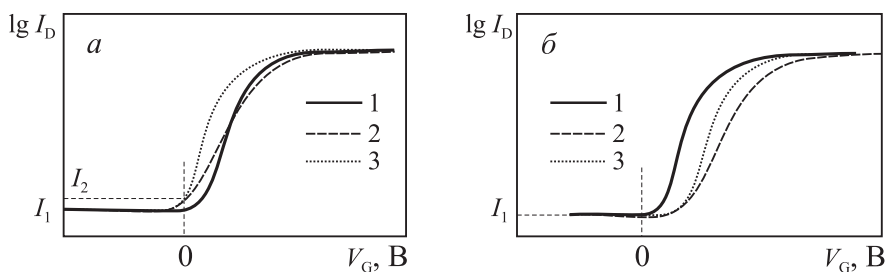


Рис. 1.6. Зависимости тока стока  $I_D$  от напряжения затвор–исток  $V_G$  для МОП-структуры с  $n$ - (а) и  $p$ -каналами (б), измеренные до облучения (1), после первого (2) и повторного (3) радиационных воздействий [56]

Из рис. 1.6 видно, что радиационное воздействие в этом случае приводит к двум различным эффектам.

Первый эффект состоит в смещении кривой  $I_D - V_G$  вдоль оси абсцисс. Направление смещения определяется типом проводимости канала: кривые  $I_D$  смещаются в сторону меньших значений  $V_G$  для  $n$ -канала и в сторону больших значений  $V_G$  для  $p$ -канала. Это обусловлено знаком изменения напряжения отсечки  $\Delta V_t$  [64].

Второй эффект заключается в изменении наклона кривой  $I_D - V_G$  в допороговой области. Он проявляется в МОП-структурах с обоими типами каналов и обусловлен возрастанием концентрации ИТ-ловушек.

Суммарным результатом этих двух эффектов является характер зависимости тока стока  $I_D$  от типа проводящего канала МОП-структуры при  $V_G = 0$ . Для случая  $p$ -канала наблюдается повышение  $I_D$ , но в случае  $p$ -канала не наблюдается никакого изменения тока стока.

**Токи утечки в изоляторах.** Современное развитие микроэлектроники сопровождается, в частности, уменьшением технологической нормы, уменьшением конструктивных размеров элементов МОП-структуры (для 130 нм-КМОП технологии толщина подзатворного слоя оксида составляет 2 нм), а также повышением их стойкости к радиационным воздействиям.

Другой тип изолятора, применяемый в микроэлектронике, – сравнительно толстые оксидные слои (толщина от 100 до 1000 нм) – используют для межконтурной изоляции (англ. *field oxide*). В технологии КМОП различают два вида таких изоляторов: LOCOS (англ. *local oxidation of silicon*) и STI (англ. *shallow trench isolation*). При облучении МОП-структур межконтурные изоляторы также могут накапливать электрический заряд при локализации носителей заряда на ловушках в их объеме и влиять на технические параметры облучаемой МОП-структуры. Характер влияния зависит от вида структуры.

В  $n$ -МОП-структурах положительный электрический заряд, накопленный в межконтурном изоляторе при облучении, способен инвертировать прилежащую область подложки  $p$ -типа и создать там паразитный проводящий канал  $n$ -типа между истоком и стоком. Появление радиационно-индуцированного паразитного канала приводит к увеличению тока утечки (англ. *leakage current*) стока. Важно отметить, что данный эффект наблюдается исключительно у МОП-структур с  $n$ -каналом по той причине, что у МОП-структур с  $p$ -каналом носителями заряда являются дырки и подложка  $n$ -типа не может быть инвертирована положительным зарядом, накопленным в ловушках межконтурного изолятора.

Радиационно-стимулированное возрастание тока утечки стока может составлять несколько десятичных порядков. Для  $n$ -МОП-структуры, выполненной по 700 нм-технологии, экспериментально установлено, что после  $\gamma$ -облучения ( $^{60}\text{Co}$ , 10 кГр) ток  $I_D$  при  $V_G = 0$  возрос от 5 пА до 8 мкА [65].

**Подвижность носителей заряда.** Увеличение числа IT-ловушек в области границы Si/SiO<sub>2</sub> приводит к снижению подвижности носителей заряда  $\mu$  в соответствии с формулой

$$\mu = \frac{\mu_0}{1 + \alpha \Delta N_{IT}}, \quad (1.5)$$

где  $\mu_0$  – подвижность носителей заряда в полупроводнике до облучения, м<sup>2</sup>/(В с);  $\alpha$  – константа, характеризующая уменьшение подвижности (около 10<sup>-12</sup> см<sup>2</sup>);  $\Delta N_{IT}$  – радиационно-индуцированный прирост числа IT-ловушек в области границы Si/SiO<sub>2</sub>.

Уменьшение подвижности напрямую влияет на крутизну передаточной характеристики МОП-структуры  $g_m = \Delta I_D / \Delta V_G$  (англ. *forward transconductance*). На рис. 1.7 приведены экспериментальные зависимости  $g_m$  для  $n$ -МОП-структуры, выполненной по 350 нм-технологии, которые были измерены до радиационного воздействия и после продолжительного  $\gamma$ -облучения ( $^{60}\text{Co}$ , 100 кГр).

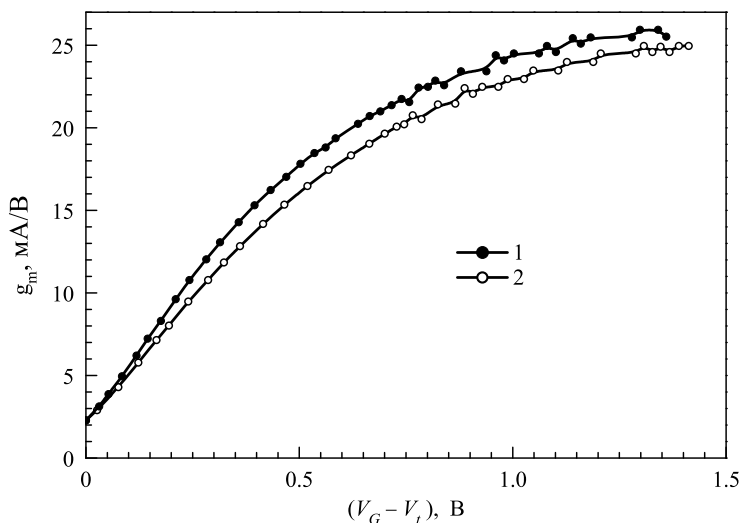


Рис. 1.7. Зависимости  $g_m$  для  $n$ -МОП-структуры (350 нм-технология), измеренные до радиационного воздействия (1) и после продолжительного  $\gamma$ -облучения ( $^{60}\text{Co}$ , 100 кГр) (2) [56]

**Отжиг дефектов.** Дырочные ОТ-ловушки оксидного слоя  $\text{SiO}_2$  характеризуются конечным временем жизни дырок на локальных уровнях захвата. Экспериментально установлено, что постоянные времени делокализации этих дырок лежат в интервале от миллисекунд до нескольких лет. Опустошение дырочных ловушек (релаксация положительного заряда), происходящее в температурной области вблизи комнатной температуры, дает основной вклад в т. н. пролонгированный отжиг (англ. *long-term annealing*) радиационных повреждений в МОП-структурах.

Выделяют два физических механизма опустошения дырочных ОТ-ловушек, которые обуславливают два различных экспериментально наблюдаемых проявления этого процесса.

1. *Туннельная модель* (англ. *tunneling model*) отжига описывает медленную, зависящую от вида радиационного воздействия, пострadiационную релаксацию  $\Delta V_{OT}$ , которая обычно наблюдается в области рабочих температур от  $-55$  до  $+125^\circ\text{C}$ .

В рамках туннельной модели полагают, что имеет место туннельная рекомбинация электронов, находящихся в объеме Si-подложки, с дырками, локализованными на ОТ-ловушках в оксиде SiO<sub>2</sub>. Иными словами, имеет место туннельный перенос электрона из валентной зоны Si на локальные состояния заполненных дырочных ОТ-ловушек в оксиде SiO<sub>2</sub>, рис. 1.8.

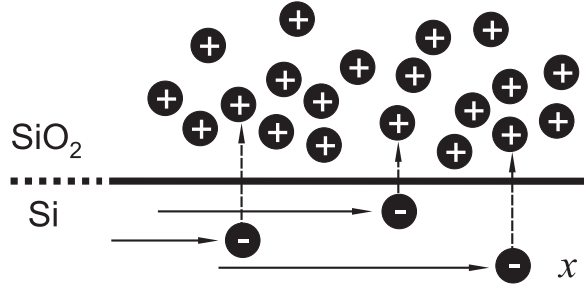


Рис. 1.8. Схематическое представление туннельного механизма пострadiационной релаксации  $\Delta V_{OT}$  [56]

Вероятность  $W$  туннельного переноса электрона зависит от расстояния  $r$  между партнерами туннельного процесса:

$$W(r) = W_0 \exp\left(-\frac{r}{a_B}\right), \quad (1.6)$$

где  $W_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $a_B$  – половина радиуса Бора ОТ-ловушки. Полагая равномерное распределение партнеров туннельного процесса по расстояниям  $r$ , из формулы (1.6) получим уравнение для описания кинетики делокализации дырок:

$$x_m(t) = \left(\frac{1}{2\beta}\right) \ln\left(\frac{t}{t_0}\right), \quad (1.7)$$

где  $t$  – текущее время затухания,  $t_0$  – постоянная времени затухания,  $\beta$  – параметр, характеризующий высоту потенциального барьера,  $x_m$  – глубина, с которой в момент времени  $t$  идет преимущественное опустошение ОТ-ловушек.

Экспериментально обнаружено, что скорость отжига возрастает, если приложить положительное электрическое поле (более высокий потенциал приложен к металлическому электроду МОП-структуры). В рамках туннельной модели этот эффект объясняется понижением потенциального барьера в положительном электрическом поле.

2. *Термоактивационная модель* (англ. *thermal detrapping model*) отжига описывает сравнительно быструю термостимулированную де-локализацию (или рекомбинацию) дырок, захваченных при облучении на ОТ-ловушках, которая имеет место, когда МОП-структуры принудительно подвергаются циклам термического отжига при повышенных температурах от 150 до 350 °С.

В рамках термоактивационной модели полагают следующий сценарий. При энергии возбуждения  $E > E_g$  электрон валентной зоны  $\text{SiO}_2$  переходит в зону проводимости и может излучательно рекомбинировать с дыркой локализованной на ОТ-ловушке. Вероятность этого процесса ( $p_{em}$ ) подчиняется соотношению

$$p_{em} = A T^2 \exp \left( -\frac{E_T}{k_B T} \right), \quad (1.8)$$

где  $A$  – константа, зависящая от скорости излучательной рекомбинации,  $T$  – абсолютная температура,  $E_T$  – энергетическая глубина дырочной ловушки. Из формулы (1.8) видно, что вероятность излучательной рекомбинации зависит от температуры.

Развито множество экспериментальных методов для определения природы и распределения ОТ-ловушек в объеме  $\text{SiO}_2$ . Отметим лишь два из них в качестве примера.

Изохронный отжиг (англ. *isochronal annealing test*) – в этом случае изучаемая МОП-структура подвергается периодическому отжигу со все возрастающей максимальной температурой. Приращения по времени и температуре остаются постоянными от цикла к циклу.

Изотермический отжиг (англ. *isothermal annealing test*) – в этом случае образец нагревают до фиксированной температуры и выдерживают в таких условиях заданное время.

**Шумовые характеристики.** Термин «шум» используется для обозначения спонтанных флуктуаций электрических переменных в пассивных и активных электронных устройствах. Электронные шумы обусловлены фундаментальными физическими явлениями, лежащими в основе функционирования электронных компонентов (например, термическая стимуляция носителей заряда, пространственная неоднородность распределения электрического заряда). Эти явления не могут быть устранены без нарушения фундаментальных физических законов. Природа шумов отличается от возмущающего воздействия помех, генерируемых окружающим пространством (например, гармоник от силовой сети 50/60 Гц, электромагнитной индукции от других цепей), которые (по крайней мере теоретически) могут быть подавлены экранированием или фильтрацией.



Шумы могут лимитировать возможности электронных устройств по точности измерения амплитуды сигнала и представлять собой неизбежное фундаментальное ограничение производительности электронной системы. В силу того, что шум – это случайный процесс, его свойства могут быть описаны лишь на языке статистической теории, используя ее термины (например, математическое ожидание, среднеквадратичное значение, спектральная плотность мощности и т. п.).

На уровне электронной схемы шумы МОП-структуры могут быть учтены путем добавления в цепь затвора последовательно генератора напряжения  $e_n$ . Этот источник шума формально задают выражением для спектральной плотности мощности, которое состоит из двух основных слагаемых:

$$\frac{d \langle e_n^2 \rangle}{df} = \left[ \frac{4 k_B T \Gamma}{g_m} \right] + \frac{1}{f} \left[ \frac{K_f}{C_{ox} W L} \right] = S_w + \frac{A_f}{f}, \quad (1.9)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $\Gamma$  – коэффициент теплового шума канала,  $g_m$  – крутизна передаточной характеристики,  $K_f$  – коэффициент фликкер-шума,  $W$ ,  $L$  – конструктивные размеры (ширина и длина) проводящего канала МОП-структуры.

Первое слагаемое ( $S_w$ ) не зависит от частоты. Основной вклад в него дает тепловой шум (англ. *thermal noise*), обусловленный термическим стимулированием носителей заряда в канале МОП-структуры. Однако паразитные сопротивления, которые здесь не обсуждаются, также могут давать вклад в *белый шум* (англ. *white noise*).

Второе слагаемое обратно пропорционально частоте и называется фликкер- или  $1/f$ -шум (англ. *flicker noise*). Фликкер-шум возникает из-за непрерывного, случайного захвата и делокализации носителей заряда с участием т. н. приграничных ОТ-ловушек (англ. *border traps*), расположенных в оксиде в непосредственной близости к границе Si/SiO<sub>2</sub>.

В полевых транзисторах с управляемым  $pn$ -переходом (ПТУП-транзисторы) фликкер-шум (1.9) возникает из-за непрерывного обмена зарядами между каналом устройства и дырками, локализованными в подзатворной обедненной области.

В МОП-структурах фликкер-шум возникает из-за взаимодействия между носителями заряда в канале и ОТ-ловушках подзатворного слоя. Процесс хаотического захвата и испускания носителей заряда обуславливает флуктуацию числа и подвижности носителей заряда, что приводит к стохастическим флуктуациям тока стока  $I_D$ . Экспериментально установлено, что фликкер-шум почти всецело обусловлен

т. н. приграничными ОТ-ловушками, расположенными в 3 нм от границы Si/SiO<sub>2</sub>, которые могут обмениваться зарядом с каналом с постоянной времени, сопоставимой с электрическим измерением.

Приграничные ловушки обмениваются зарядом с каналом с вероятностью, которая экспоненциально уменьшается по мере удаления ловушки от границы Si/SiO<sub>2</sub>. Определение ловушки в качестве приграничной ловушки зависит от режима работы устройства (в частности, от управляющего потенциала  $V_G$ ).

Спектр шумового напряжения представляет собой квадратный корень из спектральной плотности мощности. Из формулы (1.9) видно, что отнесенная к затвору спектральная плотность мощности белого шума увеличивается из-за радиационно-индуцированного уменьшения крутизны ( $g_m$ ) передаточной характеристики канала.

Фликкер-шум увеличивается с увеличением как числа положительно заряженных ОТ-ловушек, расположенных в объеме оксида недалеко от границы, так и числа приграничных ловушек. На рис. 1.9, а показан спектр шумового напряжения, отнесенный к затвору, который был измерен для *n*-МОП-структуры ( $W/L = 2000$  мкм/0.70 мкм, 350 нм-технология,  $V_G = 1.5$  В,  $I_D = 250$  мкА) до радиационного воздействия и после  $\gamma$ -облучения ( $^{60}\text{Co}$ , 100 кГр).

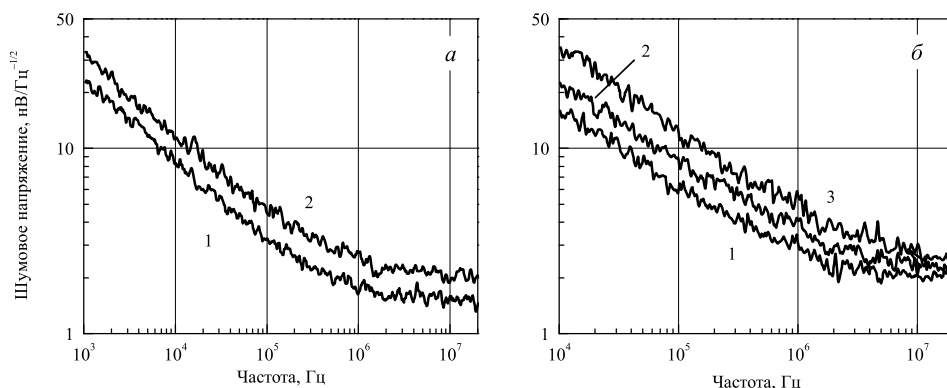


Рис. 1.9. Спектр шумового напряжения *n*-МОП-структуры, измеренный до радиационного воздействия (1), после  $\gamma$ -облучения ( $^{60}\text{Co}$ , поглощенная доза  $D$ ) (2) и после отжига облученной МОП-структуры (3): (а) технология 350 нм ( $W/L = 2000$  мкм/0.70 мкм),  $D = 100$  кГр, (б) технология 180 нм ( $W/L = 200$  мкм/0.70 мкм),  $D = 30$  кГр [56]

Переход от 350 нм-технологии к 180 нм-технологии с минимизацией длины ( $L$ ) канала приводит к повышению радиационной стойкости МОП-структур в отношении теплового шума канала. Эта тенденция обусловлена уменьшением конструктивных размеров элементов структуры и потому сохраняется в последующих поколениях устройств.

В отношении фликкер-шума такая смена технологии приводит к значительному ухудшению шумовых характеристик в облученных устройствах. Однако еще большее ухудшение этих характеристик происходит в результате отжига облученной МОП-структуры с полностью заземленными выводами. Заземление выводов обнуляет поперечное электрическое поле в подзатворном изолирующем слое. Этот эффект коррелирует с увеличением электрического заряда, локализованного в ОТ-ловушках. На рис. 1.9, б приведены экспериментальные данные для  $n$ -МОП-структуры ( $W/L = 200$  мкм/ $0.70$  мкм,  $180$  нм-технология,  $V_G = 1.8$  В, все остальные выводы заземлены), полученные до радиационного воздействия, после  $\gamma$ -облучения ( $^{60}\text{Co}$ ,  $30$  кГр) и после отжига облученного устройства.

Совершенно другие результаты (рис. 1.10) получаются при отжиге облученной МОП-структуры, находящейся в активном (усилитель-

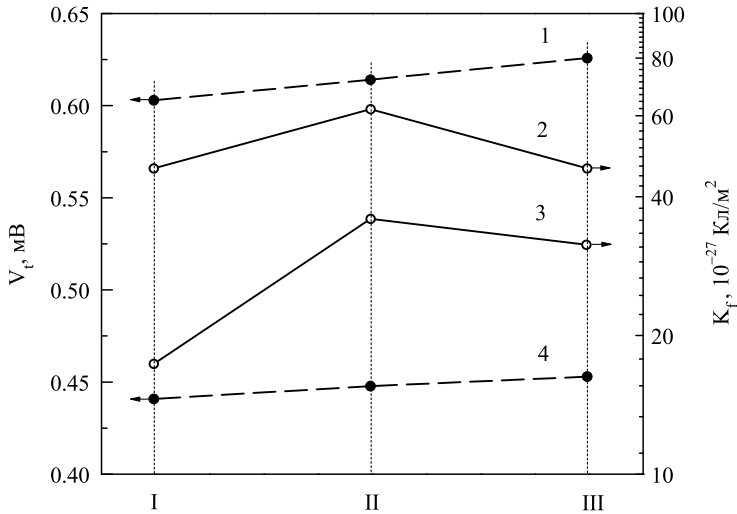


Рис. 1.10. Напряжение отсечки  $V_t$  (1, 4) и параметр фликкер-шума  $K_f$  (2, 3), измеренные для  $n$ -МОП-структуры, выполненной по технологии  $250$  (1, 3) и  $180$  нм (2, 4), до радиационного воздействия (I), после рентгеновского облучения ( $U=10$  кэВ,  $D=100$  кГр) (II), после отжига облученного устройства (III). При радиационно-термических воздействиях МОП-структура находилась в усилительном режиме [56]

ном) режиме (например,  $V_S = 0$ ,  $V_G = 0.5$  В,  $V_D = 1$  В, к подзатворному диэлектрику приложено положительное электрическое поле). В этом режиме после отжига облученной МОП-структуры наблюдается частичное восстановление уровня фликкер-шума, которое коррелирует с уменьшением заряда, локализованного на ОТ-ловушках. В то же самое время напряжение отсечки при отжиге облученной структуры

продолжает увеличиваться, рис. 1.10. Экспериментально установлено, что поведение фликкер-шума зависит также от полярности включения устройства, однако эти данные на рис. 1.10 не показаны.

### 1.3. Радиационные эффекты в биполярных транзисторах

Биполярный транзистор (англ. *bipolar junction transistor*, BJT) состоит из двух  $pn$ -переходов, включенных встречно. Термин *биполярный* означает, что в этом устройстве ток обусловлен обоими типами носителей заряда (электроны и дырки). Биполярные транзисторы (БТ) широко применяются в аналоговой схемотехнике, где они имеют некоторые преимущества по сравнению с МОП-структурами.

Конструктивно БТ состоит из трех полупроводниковых областей, легированных определенными примесями для достижения заданного ( $n$ - или  $p$ -) типа проводимости: эмиттер (англ. *emitter*, E), база (англ. *base*, B), коллектор (англ. *collector*, C). Различают два основных типа БТ:  $n-p-n$  (см. на рис. 1.11) и  $p-n-p$ . В усилительном режиме  $pn$ -переходы БТ включены в прямом (эмиттер–база) и обратном (коллектор–база) направлениях. Для  $n-p-p$  структуры это соответ-

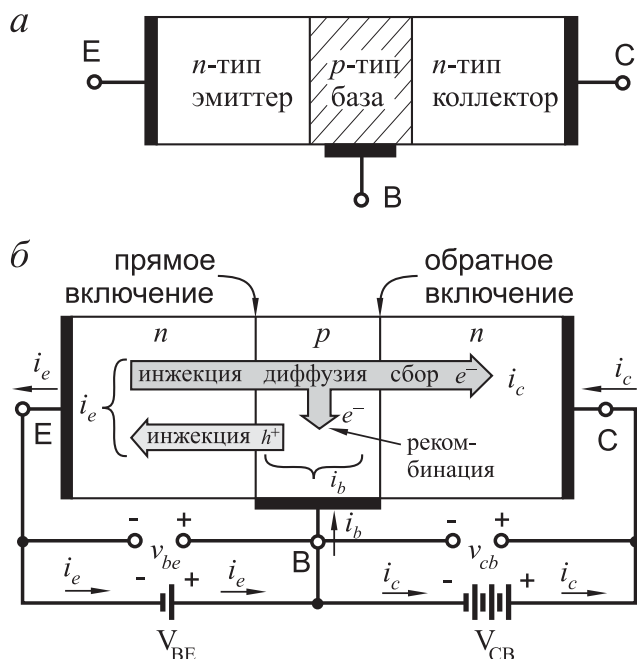


Рис. 1.11. Биполярный транзистор  $n-p-n$  типа: а – упрощенное конструктивное представление, б – принцип работы [56]

ствуется  $V_{BE} > 0$  и  $V_{BC} < 0$ . Прямое включение  $pn$ -перехода эмиттер–база вызывает ток эмиттера  $i_e$ , который состоит из тока дырок, инжектированных в эмиттер из области базы, и тока электронов, инжектированных из эмиттера в базу (доминирующий ток). Электроны, инжектированные из эмиттера в область базы ( $p$ -типа), являются там неосновными носителями заряда, они диффундируют через область базы в направлении коллектора и через обратно включенный  $pn$ -переход коллектор–база попадают в коллекторную область, обедненную носителями заряда. Часть электронов, диффундирующих в области базы, рекомбинирует с дырками, которые в области базы являются основными носителями заряда. В результате формируется ток базы  $i_b$ . Область базы очень тонкая, поэтому количество рекомбинирующих там электронов невелико и коллекторный ток  $i_c = i_e - i_b$ . В качестве меры рекомбинационного процесса используют технический параметр  $\beta = i_c/i_b$  — коэффициент усиления по току в схеме с общим эмиттером.

Работа БТ основана на диффузионном перемещении неосновных носителей заряда. В случае  $n$ - $p$ - $n$  структуры — это электроны в области базы  $p$ -типа. В отличие от МОП-транзисторов, функционирование БТ не зависит от поверхностного потенциала, поэтому БТ менее подвержены воздействию ионизирующего излучения. Наиболее значимые последствия облучения биполярных транзисторов — уменьшение коэффициента передачи по току ( $\beta$ ) и, в меньшей степени, увеличение токов утечки через  $pn$ -переход база–коллектор. Выявлены две основные причины уменьшения коэффициента передачи:

- смещение атомов в объеме (англ. *displacement in the bulk*) — образование новых центров рекомбинации в объеме полупроводника приводит к уменьшению времени жизни неосновных носителей заряда в области базы;
- ионизация пассивирующих оксидных слоев (англ. *passivation oxide layer*) — локализация заряда и создание поверхностных состояний обуславливают уменьшение коэффициента усиления, в частности оксида, покрывающего  $pn$ -переход эмиттер–база.

Вероятность рекомбинации неосновных носителей в области базы зависит от времени пролета, т. е. от толщины базы, поэтому БТ с более тонкой базой являются более радиационно-стойкими в отношении коэффициента усиления. Основные усилия разработчиков, направленные первоначально на ускорение работы транзистора и приводящие к уменьшению толщины базы, в качестве побочного эффекта дают улучшение радиационной стойкости БТ.

### 1.3.1. Эффекты полной дозы

Наличие локальных состояний в запрещенной зоне полупроводника способствует рекомбинации неосновных носителей в области базы БТ и тем самым уменьшает коэффициент усиления. Радиационное воздействие приводит к атомным смещениям, создающим новые радиационные дефекты с локальными состояниями в запрещенной зоне полупроводника, или к ионизации уже существующих дефектов, которые в этом случае выполняют роль прекурсоров [66, 67]. При прочих равных условиях количество созданных радиационных дефектов зависит от полной дозы (флюенса) радиационного воздействия.

**Деградация  $\beta$  вследствие дефектообразования в объеме.** Радиационные дефекты играют роль дополнительных (радиационно-индуцированных) центров рекомбинации. Увеличение концентрации центров рекомбинации вызывает уменьшение времени жизни  $\tau$  для неосновных носителей:

$$\tau^{-1} - \tau_0^{-1} = K_\tau \Phi, \quad (1.10)$$

где  $\tau_0$  – время жизни неосновных носителей до радиационного воздействия;  $K_\tau$  – константа деградации времени жизни неосновных носителей ( $\text{см}^2/\text{с}$ );  $\Phi$  – флюенс радиационного воздействия.

Константа деградации времени жизни неосновных носителей  $K_\tau$  напрямую зависит от вида и энергии радиационного воздействия, а также от концентрации легирующих примесей в полупроводнике. Деградацию коэффициента усиления по току  $\beta$ , вызванную радиационным дефектообразованием в объеме, количественно характеризуют показателем деградации коэффициента усиления  $\Delta(1/\beta)_b$ :

$$\Delta(1/\beta)_b = \beta^{-1} - \beta_0^{-1} = K_b \Phi, \quad (1.11)$$

где  $\beta_0$  и  $\beta$  – коэффициенты передачи по току до и после радиационного воздействия;  $K_b$  – константа деградации коэффициента усиления по току ( $\text{см}^2/\text{с}$ ). На рис. 1.12 показаны зависимости коэффициентов усиления по постоянному току от плотности эмиттерного тока, измеренные для транзисторов разной структуры до облучения и после бомбардировки протонами ( $E = 800 \text{ МэВ}$ ,  $\Phi = 1.2 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ).

Вероятность потери неосновного носителя в области базы зависит от относительной концентрации инжектированных носителей заряда, поэтому плотности тока влияет на величину радиационно-индуцированной деградации коэффициента усиления по току. Величина деградации зависит от конструктивных размеров транзистора: при одинаковом заданном коллекторном токе устройства с меньшими конструктивными размерами менее подвержены деградации коэффици-

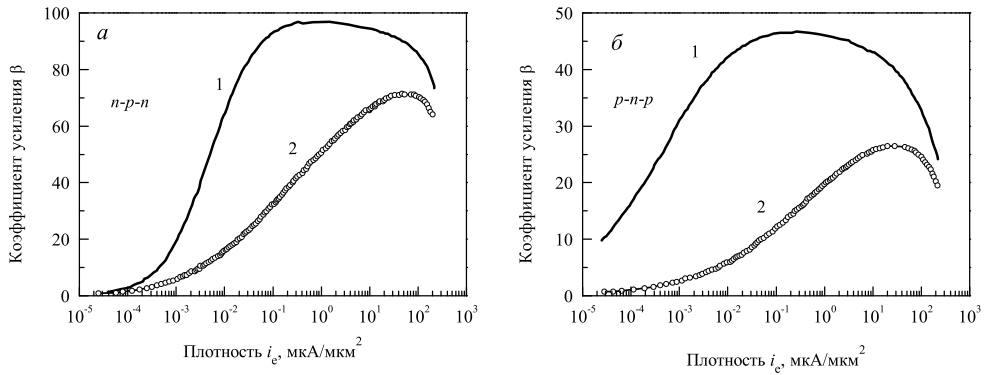


Рис. 1.12. Зависимости коэффициентов усиления по току от плотности эмиттерного тока, измеренные для  $n-p-n$  (а) и  $p-n-p$  (б) транзисторов до радиационного воздействия (1) и после облучения протонами (800 МэВ,  $1.2 \times 10^{14}$  см<sup>-2</sup>) (2) [56]

ента усиления по току. БТ с т.н. *короткой базой* являются более радиационно-стойкими (англ. *radiation-tolerant*) из-за пониженной вероятности рекомбинации неосновных носителей в области базы. Ширина базы тесно связана со скоростью работы устройства так, что уменьшение коэффициента усиления по току оказывает обратное влияние на частоту единичного усиления транзистора  $f_T$ .

**Влияние ионизации оксидных слоев на коэффициент усиления.** Для пассивации  $pn$ -перехода база–эмиттер используют оксидный слой  $\text{SiO}_2$ . При облучении в этом слое происходит захват дырок (ОТ-ловушки), создающий дополнительное электрическое поле, которое уширяет область пространственного заряда около базовой плоскости. При этом базовый ток  $I_B$  увеличивается за счет рекомбинационного тока в обедненной области база–эмиттер. Кроме того, возрастает концентрация ловушек на границе  $\text{Si/SiO}_2$  (ИТ-ловушки), что дает вклад в увеличение скорости поверхностной рекомбинации в области базы. В обоих случаях (ОТ- и ИТ-ловушки) захват дырок дает вклад в деградацию коэффициента усиления по току. В количественном отношении эту деградацию учитывают, используя показатель деградации коэффициента передачи  $\Delta(1/\beta)_s$ . С физической точки зрения эта деградация  $\beta$  обусловлена поверхностными эффектами, поэтому в транзисторах вертикальной конструкции деградация  $\beta$  возрастает с увеличением отношения периметра эмиттера к его площади (увеличение доли поверхностного вклада в рост  $I_B$ ).

На рис. 1.13 показаны зависимости коэффициента усиления по току  $\beta$  от тока коллектора  $I_C$ , измеренные для транзисторов разной структуры до радиационного воздействия и после  $\gamma$ -облучения дозой 17 кГр ( $\text{SiO}_2$ ).

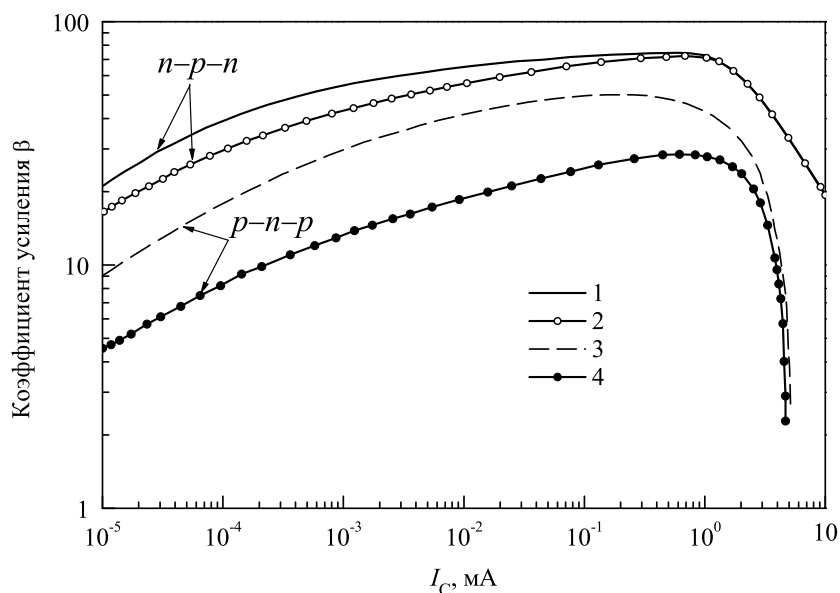


Рис. 1.13. Зависимости коэффициента усиления по току от тока коллектора  $I_C$ , измеренные для  $n-p-n$  (1, 2) и  $p-n-p$  (3, 4) транзисторов до радиационного воздействия (1, 3) и после  $\gamma$ -облучения дозой 17 кГр ( $\text{SiO}_2$ ) (2, 4) [56]

Из рис. 1.13 видно, что деградация  $\beta$  наиболее существенна в области малых коллекторных токов. Это согласуется с тем фактом, что радиационно-индуцированные токи базы обусловлены рекомбинацией в области пространственного заряда и рекомбинационный вклад доминирует при малых напряжениях база–эмиттер.

### 1.3.2. Эффекты мощности дозы

Биполярные транзисторы характеризуются повышенной радиационной чувствительностью в области малых уровней мощности дозы (англ. *enhanced low dose rate sensitivity*, ELDRS). При тестировании электронных компонентов для ускорения испытаний используют повышенные уровни мощности дозы, которые в тысячи раз превышают таковые для нормального рабочего режима. В действительности величина поверхностной деградации конструктивных элементов БТ существенно зависит от мощности дозы радиационного воздействия, что сказывается на результатах испытаний. Так, для сокращения времени использования источника радиационного воздействия в производственных условиях мощность дозы (Гр/с относительно  $\text{SiO}_2$ ) выбирают обычно в интервале от нескольких тысячных до 10. В то время



как в рабочих условиях уровни мощности дозы не превышают  $10^{-4}$  (космические летательные аппараты) и  $5 \times 10^{-4}$  (научные эксперименты в области физики высоких энергий).

При высоких уровнях мощности дозы радиационно-индуцированный положительный электрический заряд, локализованный на ОТ-ловушках, создает электростатический барьер, который подавляет создание новых IT-ловушек. Кроме того, наличие данного электростатического барьера препятствует также радиационному дефектообразованию с участием примесных ионов малого радиуса (например, ионов  $H^+$ ), которые первоначально локализованы на дефектах оксидного слоя, но при радиационном воздействии могут мигрировать к границе Si/SiO<sub>2</sub> с последующим созданием там примесных IT-ловушек. Положительный электрический заряд, создающий этот барьер, подвержен федингу, т.е. с течением времени происходит термостимулированная делокализация носителей заряда из ОТ-ловушек, которая существенно ускоряется при нагреве. Это уменьшает степень подавления процесса создания IT-ловушек, поэтому при использовании повышенной мощности дозы при сравнительно высокой температуре (например, 100°C) можно получить такой же результат, как при длительном облучении с малой мощностью дозы при комнатной температуре.

При низких уровнях мощности дозы доминирует ионизационный механизм формирования IT-ловушек на границе Si/SiO<sub>2</sub>. Ионизационный механизм является единственным механизмом радиационного дефектообразования в *p-n-p* транзисторах, поэтому они (в сравнении с *n-p-n* транзисторами) более подвержены радиационным повреждениям при низких уровнях мощности дозы.

Биполярные (SiGe) транзисторы на гетеропереходах (англ. *heterojunction bipolar transistor*, HBT) становятся все более популярными в приложениях, где требуется высокая скорость работы. Их электрические характеристики оптимизированы для высокочастотных приложений с частотами отсечки свыше 60 ГГц. Конструктивно HBT состоит из различных полупроводниковых материалов. Обычно эмиттер изготовлен из более широкозонного материала, чем база, т.е.  $E_g(E) > E_g(B)$ . Эффект состоит в ограничении инжекции дырок из области базы в область эмиттера, поскольку потенциальный барьер в валентной зоне делают выше такового для зоны проводимости, т.е.  $\Delta\varphi_p > \Delta\varphi_n$ . В отличие от технологии обычных БТ это позволяет использовать более высокую степень легирования базы, понижая тем самым сопротивление базы при сохранении коэффициента усиления по току. Использование в области базы градиента концентрации германия (Ge) создает градиент потенциала  $\Delta\varphi_G$ , приводящий

к появлению встроенного ускоряющего поля, которое обеспечивает более быстрый перенос электронов. Применение высоколегированных материалов для изготовления эмиттера и базы снижает чувствительность концентрации поверхностных носителей заряда к радиационно-индуцированному заряду в оксидном слое. Экспериментально установлено, что транзисторы НВТ относительно невосприимчивы к эффекту повышенной радиационной чувствительности в области малых уровней мощности дозы.

### 1.3.3. Эффекты единичного события

Эффекты единичного события (англ. *single events effects*, SEE) происходят, когда одиночная частица пересекает чувствительную область микроэлектронного устройства. При этом некоторые события являются обратимыми, их классифицируют как *мягкие* (англ. *soft*), т.к. они не сопровождаются физическими повреждениями, а только вызывают потерю информации (например, переключение бита в запоминающем устройстве). Другие события приводят к неустранимым повреждениям, их классифицируют как *жесткие* (необратимые или условно-обратимые) события (англ. *hard*). Пример такого события – пробой подзатворного слоя оксида в результате воздействия тяжелого иона.

Основные виды мягких событий:

- одиночный сбой (англ. *single event upset*, SEU) – переключение одного бита в запоминающем устройстве;
- множественный сбой (англ. *multiple bit upset*, MBU) – переключение нескольких битов при воздействии одной частицы;
- единичное переключение (англ. *single event transient*, SET) – переключение состояния сигнала, вызванное одной частицей в цифровой или аналоговой схеме.

Основные виды жестких событий:

- единичный пробой подзатворного слоя (англ. *single event gate rupture*, SEGR) – пробой подзатворного диэлектрика при воздействии тяжелого иона; это событие особо критично в силовых МОП-структурах;
- единичное прожигание (англ. *single event burnout*, SEB) – особо критично в силовых устройствах;
- тиристорный эффект (англ. *single event latch-up*, SEL) – активирование паразитных биполярных структур, приводящее к неожиданному увеличению потребляемого тока.

Для количественной характеристики эффектов единичного события вводят понятие поперечного сечения (англ. *cross section*), выра-

жаемое формулой  $\sigma_{SEE} = N/\Phi$ , где  $N$  – число зарегистрированных событий,  $\Phi$  – полный флюенс частиц. Поперечное сечение  $\sigma_{SEE}$  является функцией от линейной передачи энергии (ЛПЭ) (англ. *linear energy transfer*, LET) налетающей частицы. Единичная заряженная частица способна произвести наблюдаемый эффект, если ее ЛПЭ превышает пороговое значение.

ЛПЭ – это величина ионизационных потерь энергии заряженной частицы на ее единице пути в веществе ( $dE/dx$ ). К незаряженным частицам понятие ЛПЭ обычно не применяют, вместо этого используют ЛПЭ вторичных заряженных частиц, порожденных исходной нейтральной частицей. Диапазон изменения ЛПЭ простирается от 0.2 ( $\gamma$ -излучение) до 104 эВ/нм (осколки деления ядер урана).

**Обратимые единичные события.** SET – событие единичного переключения сигнала. Налетающая частица индуцирует в материальной среде электрический заряд, который собирается посредством т. н. концентрирующего механизма (англ. *funneling mechanism*). Благодаря деформации потенциала перехода, обусловленной налетающей частицей, большая часть индуцированного электрического заряда всасывается в него, тогда как оставшаяся часть электрического заряда диффундирует по подложке и для нее вероятность сбора на том же переходе понижается вследствие миграционных потерь, рис. 1.14.

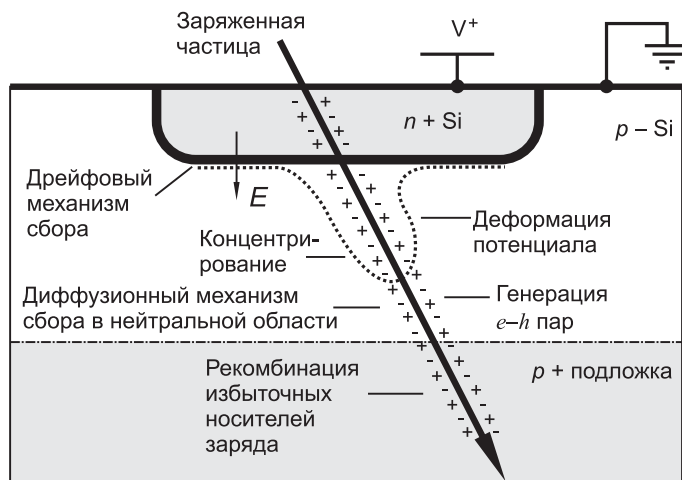


Рис. 1.14. Концентрационный механизм сбора радиационно-индуцированного электрического заряда [56]

SEU – событие одиночного сбоя. Чтобы вызвать заметное нарушение в электрической цепи, радиационно-индуцированный заряд должен попасть в чувствительный узел схемы. Наиболее подходящими

кандидатами на такие узлы являются *pn*-переходы в обратном включении, поскольку они характеризуются большой областью обеднения и сильным электрическим полем. В случае статической ячейки ОЗУ частица может попасть на сток (D) МОП-структуры. Радиационно-индуцированный заряд попадает на обратно-смещенный *pn*-переход в области стока. Напряжение на пораженном узле имеет тенденцию к уменьшению, превращая радиационно-индуцированный ток в импульс напряжения, который может снизить потенциал стока (D) ниже порогового напряжения переключения ячейки и тем самым изменить логическое состояние ячейки. Событие одиночного события зависит от ЛПЭ налетающей частицы, от угла падения  $\Theta$  (эффективный ЛПЭ = ЛПЭ/cos  $\Theta$ ) и от способности пораженного перехода к сбору радиационно-индуцированного заряда.

MBU – событие множественного сбоя, которое состоит в переключении нескольких битов, вызванном одной налетающей частицей. Такие события стали более сложными для исследования, поскольку характерный размер изучаемых объектов внутри микроэлектронных компонентов, определяемый достигнутой технологической нормой, снизился до величины меньше 100 нм. Действительно, размер ионного трека стал сопоставим с размером элементов современных микросхем. Поэтому явления, которые были ограничены одним узлом схемы, теперь могут включать в себя несколько таких узлов, и между ними теперь может происходить обмен радиационно-индуцированным зарядом.

**Необратимые единичные события.** SEL – тиристорный эффект, тиристорное защелкивание. Представим микроэлектронный компонент с двумя встроенными паразитными биполярными транзисторами разной структуры (*n-p-n* и *p-n-p*), которые соединены друг с другом таким образом, что их коллекторные *pn*-переходы являются общими и образуют тиристорное включение (англ. *thyristor* или *semiconductor-controlled rectifier*, SCR), рис. 1.15. На рис. 1.15 приведена упрощенная конструктивная схема инвертора, выполненного по объемной КМОП-технологии. На схеме показаны также паразитные элементы, формируемые различными слоями микросхемы. Из рис. 1.15 видно, что два биполярных транзистора образуют четырехслойную *p-n-p-n*-структуру: исток (S) – карман (*n-well*) – подложка (SB) – исток (S), которая представляет собой виртуальный тиристор. Во время нормальной работы тиристор выключен. Радиационно-индуцированный скачок напряжения на одном из выводов устройства может инициировать триггерное переключение тиристора и запуск регенеративной обратной связи. Как следствие, если механизм защиты не был реализован,

задействованные устройства (и использующая их схема) могут потерять функциональность или даже выйти из строя из-за перегрузки по току. Тиристорный эффект является условно-необратимым собы-

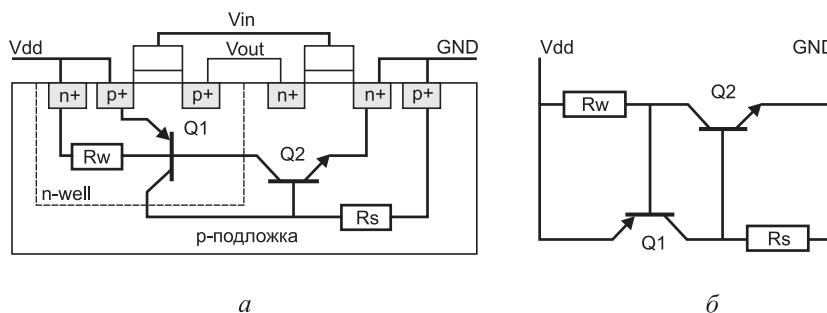


Рис. 1.15. Тиристорный эффект в микросхемах: *а* – сечение КМОП инвертора и паразитные биполярные структуры, участвующие в эффекте тиристорного защелкивания; *б* – принципиальная схема виртуального тиристора [56]

тием. Если тиристорный эффект не привел к моментальному выходу микросхемы из строя, то микросхему с возникшим тиристорным эффектом можно, в принципе, вернуть в исходное состояние путем временного выключения электропитания. Однако при большом количестве отказов эта мера неприменима, поэтому тиристорный эффект является одной из основных проблем, встающих перед разработчиками космической микроэлектроники, если они вместо специально-разработанных радиационно-стойких микроэлектронных компонентов используют обычные коммерческие микросхемы.

### 1.4. Пути повышения радиационной стойкости компонентов

Знание основных механизмов влияния радиационных воздействий на компоненты микроэлектронной техники позволяет обоснованно обсуждать возможные пути повышения радиационной стойкости этих компонентов.

В некоторых случаях повышение радиационной стойкости электронных устройств является побочным продуктом эволюции микроэлектронных технологий. Сюда можно отнести такие тенденции в развитии микроэлектроники, как расширение частотного диапазона биполярных транзисторов, переход к меньшей технологической норме в КМОП-структурах.

В тех случаях, когда радиационная стойкость проектируемого устройства недостаточна для его целевого применения, можно предпринять определенные меры, направленные на повышение радиационной

стойкости. Сюда можно отнести модификации (усовершенствования) в следующих областях:

- конструктивное решение и геометрия устройства (англ. *hardening by layout*);
- критичные этапы технологического процесса (англ. *hardening by process*);
- дизайн общей схемы или системы (англ. *hardening by design*).

Коммерческие технологии интегральных схем развиваются в сторону увеличения таких параметров, как скорость работы, степень интеграции, функциональная сложность и рассеиваемая мощность. Многие технологические решения, направленные на улучшение этих параметров, способствуют повышению радиационной стойкости. Так, применение субмикронных и нанометровых технологий КМОП уже обеспечивает уровни стойкости устройств к радиационным воздействиям в диапазоне от десятков до сотен килогреев; применение ультратонких (несколько нанометров) оксидных слоев ограничивает влияние радиационно-индуцированного электрического заряда, локализованного на ОТ-ловушках; использование тонких эпитаксиальных слоев, ретроградных колодцев (англ. *retrograde wells*) и изоляции неглубокими канавками (англ. *shallow trench isolation*, STI) повышает стойкость к тиристорному эффекту (англ. *latch-up effect*). Технология типа пролупроводник-на-изоляторе, чаще – кремний-на-диоксиде кремния, также представляет значительный коммерческий интерес из-за преимуществ, которые она обеспечивает в плане повышения скорости работы, мощности и плотности интеграции. Немаловажным сопутствующим фактом является то, что SOI-технология обеспечивает полную изоляцию устройства, что является несомненным преимуществом с точки зрения радиационных стойкости. Кроме того, наличие изоляционного слоя обеспечивает невосприимчивость к разрушительному тиристорному эффекту.

**Модификация компоновки  $n$ -МОП-структуры.** Положительный заряд, который после радиационного воздействия локализован в неглубоких канавках оксидных изоляторов, способствует созданию паразитных проводящих путей (англ. *parasitic path*) вдоль боковых стенок STI-изоляторов. При использовании закрытой компоновки (англ. *enclosed layout*) паразитный путь утечки между истоком и стоком не может образоваться, поскольку на основном проводящем канале отсутствует толстый слой оксида, рис. 1.16. Другое название закрытой компоновки — безграничная компоновка (англ. *edgeless layout*). Статические и шумовые характеристики  $n$ -МОП-структур с закрытой

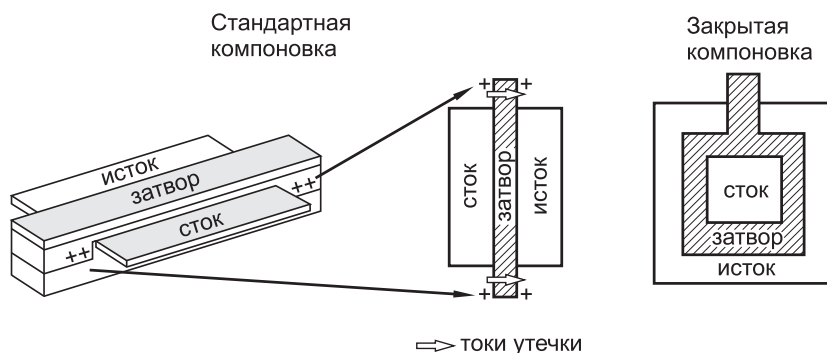


Рис. 1.16. Модификация компоновки микроэлектронного устройства [56]

компоновкой лишь в незначительной степени подвержены радиационному воздействию. Данная технология радиационного упрочнения была использована, например, при проектировании фронтальной электроники для полупроводниковых детекторов Большого адронного коллайдера.

На рис. 1.17 и 1.18 приведены примеры, иллюстрирующие вывод о том, что закрытая компоновка существенно улучшает радиационную стойкость  $n$ -МОП-структур по отношению к стандартной компоновке с перекрытием. Из рис. 1.17 видно, что крутизна передаточной характеристики  $g_m$  и ток стока  $I_D$   $n$ -МОП-структуры с закрытой компоновкой не изменяются сколько-нибудь заметно даже при  $\gamma$ -облучении дозой 1 МГр ( $^{60}\text{Co}$ ).

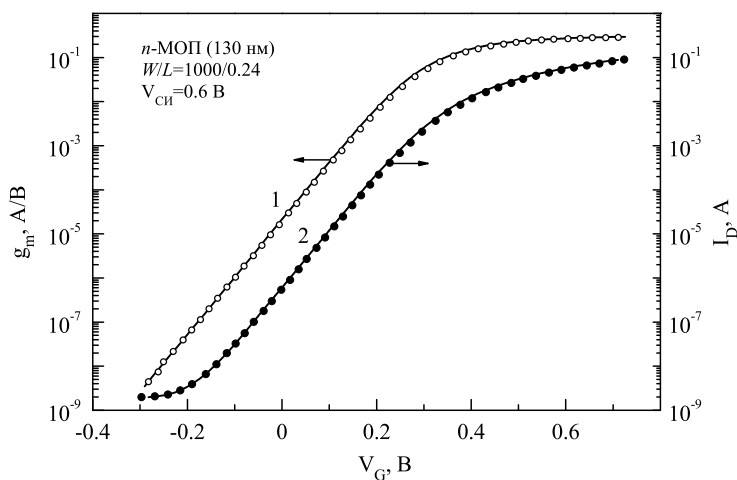


Рис. 1.17. Крутизна передаточной характеристики  $g_m$  (1) и ток стока  $I_D$  (2)  $n$ -МОП-структуры с закрытой компоновкой, измеренные до радиационного воздействия (гладкие кривые) и после  $\gamma$ -облучения 1 МГр (точки) [56]

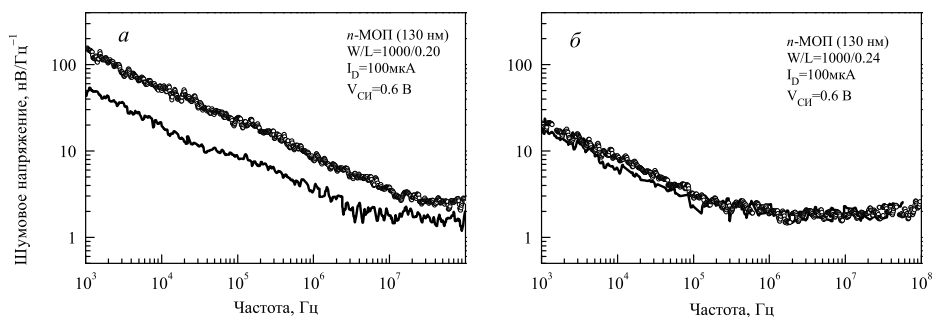


Рис. 1.18. Спектры шумового напряжения  $n$ -МОП-структур (130 нм) до радиационного воздействия (сплошные кривые) и после  $\gamma$ -облучения источником  $^{60}\text{Co}$  (светлые кружки):  $a$  – стандартная компоновка,  $D = 100$  кГр;  $b$  – закрытая компоновка,  $D = 1$  МГр [56]

Шумовые характеристики  $n$ -МОП-структур с закрытой компоновкой также более устойчивы к радиационному воздействию в сравнении с таковыми для стандартной компоновки. На рис. 1.18 приведены спектры шумового напряжения двух  $n$ -МОП-структур (130 нм) после  $\gamma$ -облучения ( $^{60}\text{Co}$ ). Из рис. 1.18 видно, что в случае стандартной компоновки радиационное воздействие дозой 100 кГр привело к увеличению в несколько раз шумового напряжения по всему спектру. В случае закрытой компоновки  $n$ -МОП-структура демонстрирует гораздо большую радиационную стойкость: даже десятикратное повышение дозы по сравнению с первым случаем не привело к сколько-нибудь заметному повышению шумового напряжения по всему спектру.

**Радиационная стойкость  $p$ -МОП-структур.** При прочих равных условиях радиационная стойкость  $p$ -МОП-структур выше таковой для  $n$ -МОП-структур. Причина этого состоит в том, что радиационно-индуцированный положительный электрический заряд, локализованный на мелких канавках изолирующего оксидного слоя, не оказывает влияния на токи утечки  $p$ -МОП-структур, поскольку подложка там имеет  $n$ -тип проводимости. В результате, полупроводник (Si), расположенный под STI (мелкими канавками изолятора), просто накапливает комплементарный заряд вместо инверсии проводимости. На рис. 1.19 приведены спектры шумового напряжения  $p$ -МОП- и  $n$ -МОП-структур (90 нм) в стандартной компоновке после радиационного воздействия  $\gamma$ -излучением ( $^{60}\text{Co}$ , 1 МГр). На рис. 1.19 приведены спектры шумового напряжения  $p$ -МОП- и  $n$ -МОП-структур (90 нм) в стандартной компоновке, измеренные до радиационного воздействия и после  $\gamma$ -облучения 1 МГр от источника  $^{60}\text{Co}$ . Из рис. 1.19 следуют два качественных вывода о радиационной стойкости этих МОП-структур.



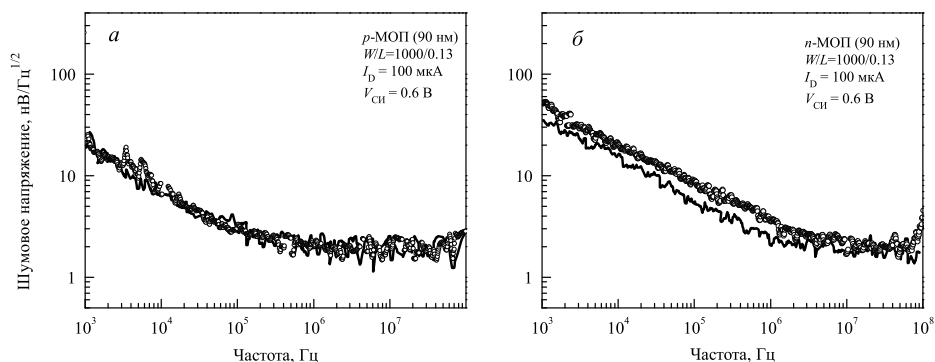


Рис. 1.19. Спектры шумового напряжения  $p$ -МОП- (а) и  $n$ -МОП-структур (б) (90 нм) в стандартной компоновке, измеренные до радиационного воздействия (сплошные кривые) и после  $\gamma$ -облучения 1 МГр от источника  $^{60}\text{Co}$  (светлые кружки) [56]

Во-первых,  $p$ -МОП-структура (90 нм) в стандартной компоновке не обнаруживает возрастание шумового напряжения после радиационного воздействия  $\gamma$ -излучения с поглощенной дозой 1 МГр. Во-вторых, для  $n$ -МОП-структуры в стандартной компоновке переход от 130 нм технологии к 90 нм технологии привел к повышению радиационной стойкости в отношении шумовых характеристик.

**Дизайн общей схемы или системы.** Технологический процесс изготовления типичной интегральной МОП-структуры состоит из большого количества промежуточных этапов, многие из которых могут влиять на радиационную стойкость устройства. Наиболее важными этапами являются те, которые влияют на характеристики захвата заряда в оксидных слоях (подзатворный диэлектрик, межконтурная изоляция, пассивация) и соответствующих граничных поверхностях. Субмикронные и нанометровые технологии, как правило, чувствительнее к эффектам единичного события (SEE), чем более старые технологии. Однако радиационная стойкость SEE может быть улучшена путем изменения дизайна общей схемы. В случае цифровых схем типичное решение предполагает использование логической избыточности, которая может состоять, например, в тройном резервировании цепочки цифровой обработки, интегрированной в систему мажоритарного голосования. В этом случае радиационно-индуцированная ошибка в одном бите может быть исправлена двумя другими компонентами, не затронутыми радиационным воздействием.

**Подавление тиристорного эффекта.** Для подавления тиристорного эффекта следует увеличить длину базы транзистора Q2 (рис.1.15) путем пространственного разнесения паразитных транзисторов, сни-

зить подвижность носителей заряда путем увеличения степени легирования подложки и кармана и минимизировать паразитные сопротивления  $R_s$  и  $R_w$  (рис.1.15), улучшив качество контактов к подложке и карману путем окружения каждого транзистора кольцевым контактом, т. н. *охранные кольца* (англ. *guard rings*). Однако побочным эффектом этих действий будет снижение плотности упаковки кристалла и скорости работы основных транзисторов.

Наиболее радикальная защита от тиристорного эффекта – это полная электрическая изоляция каждого транзистора в схеме, реализуемая в технологии *кремний-на-изоляторе* (англ. *silicon on insulator*, SOI). В качестве изолятора применяют диоксид кремния  $\text{SiO}_2$ . Важной разновидностью SOI является технология кремний-на-сапфире (англ. *silicon on sapfir*, SOS), в которой отдельные кремниевые островки выращиваются на поверхности монокристалла сапфира.

Для повышения стойкости к импульсному рентгеновскому излучению (один из основных поражающих компонентов ядерного взрыва) рекомендуется в качестве изоляционной подложки использовать легкую керамику без тяжелых наполнителей, например, керамику из оксида бериллия ( $\text{BeO}$ ) [7–9, 12, 13, 68]. На рис. 1.20 приведена конструкция полупроводникового прибора, стойкая к воздействию импульсного рентгеновского излучения [53].

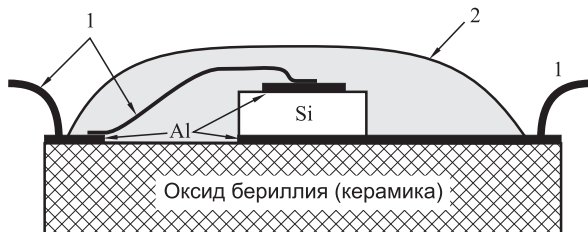


Рис. 1.20. Конструкция микроволнового компонента на подложке из  $\text{BeO}$  керамики, стойкого к воздействию импульсного рентгеновского излучения: 1 – алюминиевые проводники, 2 – диэлектрическое покрытие [53]

Последующие главы посвящены обсуждению результатов многолетних исследований оксида бериллия, выполненных различными научными коллективами как в нашей стране, так и за рубежом. Особый упор при этом сделан на результаты по радиационной физике монокристаллов оксида бериллия, полученные Уральской научной школой.

## 2. Оксид бериллия. Получение и свойства

### 2.1. Общая характеристика

Несмотря на то, что соединения бериллия в качестве драгоценных камней были известны ранее 2000 г. до н.э. (*берилл, изумруд, аквамарин*), оксид бериллия как таковой был получен лишь в 1798 г., а металлический бериллий — в 1828 г. Производство бериллия, его соединений и сплавов тесно связано с атомной эпопеей XX в., когда в кратчайшие сроки была поставлена на ноги *бериллиевая* промышленность. Благодаря низкой плотности, высокому модулю упругости, повышенной температуре плавления, высокой теплоемкости и необычным ядерным свойствам считалось, что бериллий станет важнейшим конструкционным и ядерным материалом в авиации и реакторостроении. Однако к концу 60-х гг. прошлого века интерес к бериллию и его соединениям стал быстро падать ввиду отказа от его широкого использования в ядерных реакторах. В настоящее время металлический бериллий используется в компонентах легких оптических и навигационных систем, в авиационной, военной и космической технике, радиационной технологии и т. д.

Среднее содержание бериллия в земной коре достаточно велико ( $6 \times 10^{-4} \%$  по массе, т. е. вдвое больше содержания, например, свинца или кобальта, но в 20 тыс. раз меньше, чем алюминия). Известно более 40 минералов бериллия. Промышленное значение имеют *берилл, хризоберилл, фенакит, гельвин, берtrandит и даналит*. Но в природных условиях лишь малая часть бериллия содержится в минералах. Основное его количество находится в мелкодисперсном состоянии и существующими методами не может улавливаться [2, 69].

Природный кристалл BeO — чрезвычайно редкий минерал. Впервые он был обнаружен в Швеции (Лонгбан), назван бромеллитом (*bromellite*) в честь шведского физика и минералога М. фон Бромелля (1679–1731 гг.) и описан в 1925 г. Аминовым (*G. Aminoff*) [70]. Позднее бромеллит был обнаружен также на Урале и описан в 1969 г. Л. В. Клементьевой [71].

Некоторое сходство свойств химических элементов бериллия и алюминия и их *соседство* в самом распространенном бериллиевом минерале (берилл  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) затрудняло идентификацию бериллия как нового химического элемента. Лишь в 1798 г. Л. Воклену удалось вы-

делить из берилла оксид бериллия *La terre du beril* [72], существенно отличающийся по своим химическим свойствам от оксида алюминия. Воклен, пораженный особым вкусом нового соединения, назвал выделенный им оксид *глицином*. До сих пор французы отдают предпочтение этому названию, а элемент бериллий (Be) во франкоязычной литературе именуется *glicinium* (Gl). В Германии оксид бериллия предпочитали называть *бериллиевой землей* (*beryl erde*) – буквальный перевод *La terre du beril*. В 1823 г. элемент, образующий этот оксид, стали называть бериллием.

Валентность бериллия была предметом дискуссий в течение многих лет [73]. Берцелиус (J. J. Berzelius) первым объявил, что валентность бериллия равна двум или четырем и предложил для оксида формулы  $\text{BeO}$  или  $\text{BeO}_2$ . Но из-за химического сходства бериллия с алюминием он же предложил в 1815 г. считать валентность бериллия равной трем с атомной массой равной 14. Однако Д. И. Менделеев не сумел найти для элемента с атомной массой 14 места в периодической таблице. Основываясь на характерных признаках бериллия, он в 1869 г. поместил бериллий в таблице между литием и бором, приписав ему атомную массу равную 9, а валентность приравнял к 2.

В периодической таблице бериллий находится во втором периоде и возглавляет главную подгруппу II группы. Бериллий имеет атомную массу 9.0122, атомный номер 4. Металлический бериллий серо-стального цвета. При  $20^\circ\text{C}$  имеет плотно упакованную гексагональную решетку ( $a = 2.286$ ;  $c = 3.584 \text{ \AA}$ ). Его плотность  $1.85 \text{ г/см}^3$ , температура плавления  $1287^\circ\text{C}$ , температура кипения  $2472^\circ\text{C}$  [73]. В плане коррозии бериллий уникален в ряду щелочно-земельных металлов. Его относят к числу металлов на которых образуется защитная оксидная пленка (*алюминий, титан и цирконий*).

Электронная структура атома бериллия  $1s^2 2s^2$ . Внешняя оболочка иона  $\text{Be}^{2+}$  соответствует электронной структуре инертного газа гелия. Исходя из высокой электроотрицательности бериллия (табл. 2.1), связи образуемые им во многих соединениях носят в значительной степени ковалентный характер.

В отличие от щелочно-земельных металлов и цинка, бериллий не может иметь координационное число 6. В кристаллах ионный радиус  $\text{Be}^{2+}$  считается равным  $0.32 \text{ \AA}$  и отношение заряда к радиусу иона ( $Z/r$ ) равно 6.45. Такое высокое значение  $Z/r$  дополнительно указывает, что связи в соединениях бериллия должны заметно носить ковалентный характер.

В табл. 2.2 приведены некоторые характеристики химических элементов, которые могут присутствовать в оксиде бериллия в качестве

Таблица 2.1

**Кристаллофизические и физико-химические свойства BeO**

Параметр	Значение параметра	Источник
Параметры решетки:		
$a$ , пм	$269.773 \pm 0.007$	[74, 75]
$c$ , пм	$437.767 \pm 0.008$	[74, 75]
$c/a$	1.6226	[75]
Постоянная Маделунга	1.6410	[2]
Длина связей кислород—бериллий, пм		
аксиальная ( $L(\text{axial})$ )	$165.9 \pm 0.3$	[76]
неаксиальная ( $L(\text{nonaxial})$ )	$164.5 \pm 0.3$	[76]
$z = L(\text{axial})/c$	0.37896	
Угол между неаксиальной связью и полярной осью кристалла	$108^\circ 47'$	[76]
Угол между неаксиальными связями	$110^\circ 51'$	[76]
Радиус двухзарядного иона бериллия, пм	34.0	[77]
Радиус двухзарядного иона кислорода, пм	136.0	[77]
Радиус тетраэдрической пустоты, пм	33.9	[2]
Радиус октаэдрической пустоты, пм	55.0	[2]
Молярный объем $V_\mu$ , см <sup>3</sup> /моль	8.3	[78]
Эффективный атомный номер $Z_{\text{эфф}}$	7.1	[2]
Удельный вес при $T = 300$ К, г/см <sup>3</sup>	3.0098	[78, 79]
Твердость по шкале Мооса	9	[2]
Энергия решетки кристалла, МДж/моль	4.56	[9, 12, 80]
Скорость звука, км/с	12.37–12.78	[81, 82]
Температура плавления, °С	~2250	[2]
Температура Дебая, К	1280	[83]
Удельная теплоемкость, Дж кг <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	920	[84]
( $T = 293$ К)		
Теплопроводность при 300 К, Вт см <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	3.7	[85]
Пьезоэлектрические коэффициенты, пКл/Н		
$d_{31}, d_{33}$	-0.12, +0.24	[86]
Пироэлектрический коэффициент $\gamma^e$ , 100 пКл см <sup>-2</sup> К <sup>-1</sup>	-3.4	[86]
Электропроводимость (820 °С), 10 <sup>-5</sup> Ом/м	2.0–2.4	[83, 87, 88]
Коэффициент линейного термического расширения (291 К), 10 <sup>-6</sup> К: $\alpha_{31}, \alpha_{33}$	5.3, 5.1	[82, 89]
Диэлектрическая проницаемость: $\varepsilon_0^\perp, \varepsilon_0^\parallel$	6.94, 7.65	[90]
$\varepsilon_\infty$	3.1	[90]
Полоса оптической прозрачности, нм	200–3300	[91]
Показатели преломления (690; 430 нм): $n_o$	1.71450; 1.73039	[91]
$n_e$	1.73041; 1.74556	[91]
Ширина запрещенной зоны $E_g$ (77 К), эВ	10.63	[92]

Таблица 2.2

## Основные параметры для наиболее характерных примесей замещения в оксиде бериллия

Параметр		Химический элемент									Ис-точ-ник
		Li	Na	K	Be	Ca	Mg	Zn	B	Al	
Внешняя электронная оболочка ионного остова		1s <sup>2</sup>	2p <sup>6</sup>	3p <sup>6</sup>	1s <sup>2</sup>	3p <sup>6</sup>	2p <sup>6</sup>	3d <sup>10</sup>	1s <sup>2</sup>	2p <sup>6</sup>	—
Валентная оболочка		1s <sup>1</sup>	3s <sup>1</sup>	4s <sup>1</sup>	2s <sup>2</sup>	4s <sup>2</sup>	3s <sup>2</sup>	4s <sup>2</sup>	2s2p <sup>1</sup>	3s2p <sup>1</sup>	—
Потенциал ионизации	U <sub>1</sub>	5.39	5.14	4.34	9.32	6.11	7.65	9.39	8.29	5.94	[93]
	U <sub>2</sub>	—	—	—	18.21	11.87	15.03	17.96	21.35	18.82	
Ионный радиус, Å	r <sub>p</sub>	0.60	0.95	1.33	0.31	0.98	0.65	0.74	0.20	0.50	[93]
	r <sub>a</sub>	0.68	0.97	1.33	0.35	0.99	0.66	0.74	0.23	0.51	
Ковалентный радиус, Å		0.23	1.57	2.03	0.89	1.74	1.36	1.25	0.89	1.25	[94]
Электроотрицательность		0.95	0.93	0.91	1.50	1.04	1.20	1.50	2.00	1.50	[95]
Ширина запрещенной зоны оксида, эВ		—	—	—	10.63	7.03	7.77	3.42	—	7.63	[96], [92]

Примечание. Значения ионных радиусов приведены по Полингу ( $r_p$ ) и Аренсу ( $r_a$ ).

примесей замещения. Несложный анализ приведенных данных позволяет сделать полезные кристаллохимические выводы. Так, например, сравнение характеристик бериллия и цинка указывает на их определенное химическое сходство (табл. 2.2). Это объясняется тем, что поляризуемость восемнадцати-электронной оболочки  $Zn^{2+}$  ( $3s^23p^63d^{10}$ ) выше, чем поляризуемость оболочки иона  $Ca^{2+}$  типа инертного газа аргона. В связи с этим полное поляризационное взаимодействие между  $Zn^{2+}$  и анионом почти так же велико, как и взаимодействие между анионом и менее поляризуемым, но более сильно поляризующим  $Be^{2+}$ , и значительно сильнее, чем взаимодействие между  $Ca^{2+}$  и анионом.

Единственный оксид в системе бериллий–кислород тугоплавкое соединение  $BeO$  ( $t_{пл} = 2250^\circ C$ ) высокой химической прочности обладает уникальным сочетанием физико-химических свойств [2].

Принято считать, что заметная роль ковалентной составляющей химической связи в оксиде бериллия обуславливает, в частности, высокую твердость и тугоплавкость кристалла. Энергия кристаллической решетки  $BeO$ , характеризующая устойчивость структуры, по порядку

величины близка к таковой для щелочно-земельных оксидов и имеет величину около 4.56 Мдж/моль [12, 97]. Оксид бериллия характеризуется аномально высокой теплопроводностью. Так, теплопроводность керамики BeO при низких температурах (120–260 К) превышает таковую для керамик MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [98–100]:

Теплопроводность, BeO MgO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
Вт м <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	255	54	78

При комнатной температуре теплопроводность оксида бериллия выше таковой для большинства металлов (*сталь, алюминий*) и составляет 350 Вт м<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> [101]. Результаты детальных исследований теплопроводности на монокристаллах нам пока не известны.

Кристаллы BeO бесцветные, одноосные, оптически положительные, с отчетливо выраженной *спайностью* по (10 $\bar{1}$ 0) и очень слабо выраженной – по (0001), имеют характерный кристаллический блеск [91]. Твердость по шкале Мооса составляет 9 единиц [2]. Оксид бериллия прозрачен в широком спектральном диапазоне 200–3300 нм [74, 91]. Показатели преломления обыкновенного и необыкновенного лучей ( $n_o$ ,  $n_e$ ) для двух различных длин волн (430 и 690 нм) приведены в табл. 2.1. Уравнение Сельмейера для показателя преломления  $n$  ( $n = n_o$  или  $n_e$ ) имеет вид:

$$n^2 = 1 + \frac{A_1 \lambda^2}{\lambda^2 - B_1} + \frac{A_2 \lambda^2}{\lambda^2 - B_2}, \quad (2.1)$$

где  $\lambda$  – длина волны в мкм. При комнатной температуре ( $T = 22.4^\circ\text{C}$ ) значения параметров уравнения 2.1 следующие [91]:

$n$	$A_1$	$A_2$	$1000 B_1$	$B_2$
$n_o$	1.919087	3.97232	7.27575	199.31087;
$n_e$	1.972142	17.57870	7.48564	779.49122.

Обладая благоприятными ядерными и радиационно-оптическими свойствами, BeO находит широкое применение в различных областях науки и техники. В последнее время этот кристалл стал привлекать внимание исследователей физики твердого тела как модельный объект при изучении широкого круга широкозонных низкосимметричных кристаллов.

## 2.2. Кристаллическая структура

Оксид бериллия кристаллизуется в структуре *вюрцита* и относится к *несиморфной* пространственной группе  $C_{6v}^4$  ( $P6_3mc$ ). Прimitив-

ные векторы трансляции равны:

$$\mathbf{a}_1 = a \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}, 0 \right); \quad \mathbf{a}_2 = a (0, 1, 0); \quad \mathbf{a}_3 = c (0, 0, 1).$$

Периоды ячейки при комнатной температуре (табл. 2.1):

$$a = (269.773 \pm 0.007) \text{ пм}; \quad c = (437.767 \pm 0.008) \text{ пм}.$$

Численные значения параметров, приводимых разными авторами, отличаются, что связано с различными условиями препарирования и измерения. Повышение температуры приводит к увеличению значений параметров решетки. Кристаллическая решетка BeO не соответствует идеальной структуре типа вюрцита, на что указывают отличия в значении постоянной Маделунга, отношение  $c/a$ . Так, у BeO  $c/a = 1.6262$  вместо 1.633 для совершенной гексагональной плотноупакованной решетки [102]. Это отличие обусловлено в основном большим различием в величинах ионных радиусов кислорода и бериллия, отношение которых составляет 4. Элементарная ячейка содержит четыре атома с координатами:

$$\begin{aligned} \text{бериллий: } x_1 &= \left( \frac{a\sqrt{3}}{6}, \frac{a}{2}, 0 \right); \quad x_2 = \left( \frac{a\sqrt{3}}{3}, 0, \frac{c}{2} \right); \\ \text{кислород: } x_3 &= \left( \frac{a\sqrt{3}}{3}, 0, zc \right); \quad x_4 = \left( \frac{a\sqrt{3}}{6}, \frac{a}{2}, zc + \frac{c}{2} \right). \end{aligned}$$

Решетка представляет собой две взаимопроникающие гексагональные подрешетки ионов кислорода и бериллия. Анионы при этом образуют почти плотнейшую гексагональную упаковку, в которой имеются два типа пустот-междоузлий, занимающих менее 25 % объема кристалла: тетраэдрические пустоты, окруженные четырьмя анионами, и октаэдрические пустоты, окруженные шестью анионами. Названия пустот связаны с тем, что в первом случае их центры расположены по вершинам тетраэдра, а во втором – по вершинам октаэдра. Фрагмент кристаллической структуры BeO приведен на рис. 2.1.

Основу структуры составляют кластеры  $[\text{BeO}_4]^{6-}$ , представляющие собой четыре аниона, расположенные по вершинам тетраэдра и окружающие катион. Можно выделить два типа таких тетраэдров, повернутых на  $60^\circ$  относительно друг друга. Важно отметить, что ион бериллия расположен не в *геометрическом* центре тетраэдра, а смещен к его основанию. Оценка этого смещения по данным [76, 104] составляет около 1.3 пм. Такое расположение катиона обуславливает не



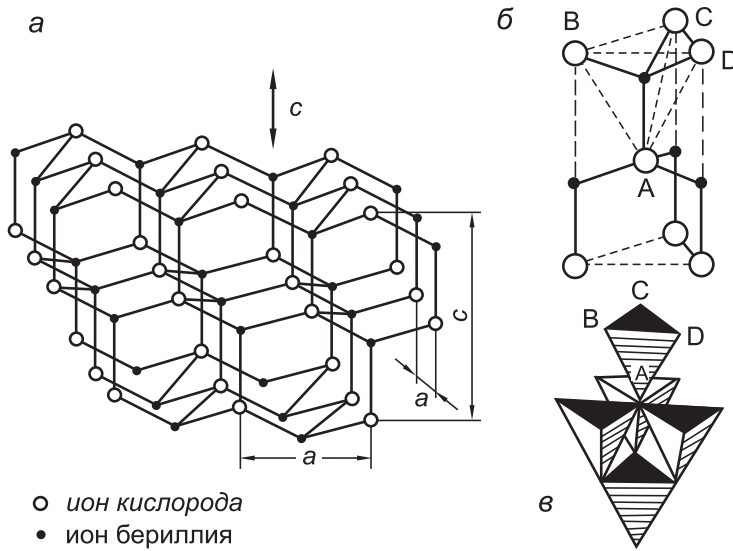


Рис. 2.1. Фрагмент кристаллической структуры BeO (а), элементарная ячейка (б) и две ориентации кластеров BeO<sub>4</sub> (в) [102, 103]

только различие длин аксиальной и неаксиальной связей (табл. 2.1), но и предполагает отличия в характере их химической связи. Точечная группа симметрии регулярных узлов решетки BeO понижена до  $C_{3v}$  [76] по сравнению с идеальной структурой вюрцита  $T_d$ .

Оксид бериллия характеризуется наличием высокотемпературного полиморфного превращения. Было замечено, что BeO при нагревании выше 2100 °C растрескивается. Одним из первых сообщений о возможности такого фазового перехода в BeO считается работа Остермена [105]. На рис. 2.2 представлены два наиболее наглядных результата, свидетельствующие о наличии в BeO высокотемпературного полиморфного превращения [106, 107].

Основные параметры высокотемпературного фазового перехода по данным [86, 108] следующие:

$$t_{\alpha \rightarrow \beta} = (2144 \pm 40) ^\circ\text{C}; \quad t_{\beta \rightarrow \alpha} = (2062 \pm 40) ^\circ\text{C};$$

$$\Delta Q = (210 \pm 42) \text{ Дж/г} \quad ((5.24 \pm 1.05) \text{ кДж/моль}).$$

Высокотемпературная фаза ( $\beta$ -BeO) кристаллизуется в структуре рутила, имеет тетрагональную кристаллическую решетку с константами  $c = 4.75$ ,  $a = 2.74 \text{ \AA}$  [105, 108–110]. В работе [111] представлены некоторые оптические свойства  $\beta$ -BeO в данной области температур. Кристаллическая структура высокотемпературной модификации оксида бериллия может быть представлена тетрагонально упакованным

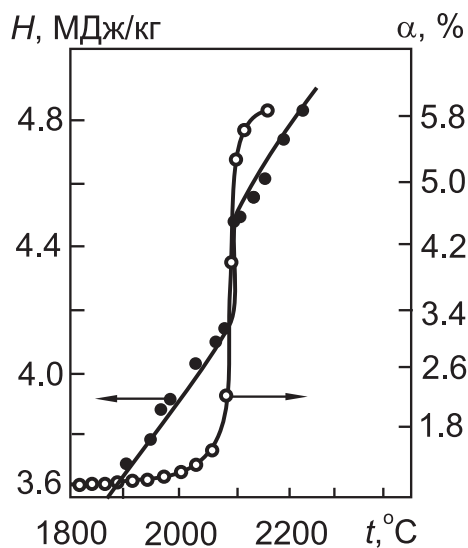


Рис. 2.2. Температурная зависимость энтальпии  $H(T)$  [106] (а) и коэффициента линейного термического расширения  $\alpha(T)$  [107] (б) в области фазового перехода BeO

анионным массивом [112, 113]. Это новый тип сферической упаковки с координационным числом 11. Формально такая структура интерпретирована как особое искажение ГПУ, в котором отсутствует шестерная ось симметрии, но образована новая четверная ось. Кроме того, подобная *сморщенная* слоистая структура характеризуется наличием двух эквивалентных слоев, повернутых на  $90^\circ$  один относительно другого. Полиморфное превращение в оксиде бериллия является обратимой реакцией [114, 115], но вблизи него наблюдается сильное термическое расширение кристалла (линейное на 3.6 %, рис. 2.2; объемное — до 15 %). Естественное следствие этого процесса — образование внутренних и наружных трещин, раздробление образца [109]. Предпринимались многочисленные попытки стабилизировать  $\beta$ -фазу оксида бериллия при охлаждении кристаллов до температур ниже температуры фазового перехода. Однако ни варьирование скоростью охлаждения, ни введение стабилизирующих добавок не дали положительных результатов [116]. Имеющиеся сообщения об успешной стабилизации  $\beta$ -фазы при низких температурах после воздействия ионизирующего излучения либо механического воздействия относятся не к объемным образцам BeO, а к порошкам или мелко размолотым кристаллам [117, 118].

Недавние теоретические исследования механизма полиморфного превращения в BeO [115, 119] позволили описать изменение струк-

туры BeO, не противореча модели жестких ионов, построить феноменологический потенциал, позволяющий сделать предсказания о топологии фазовой диаграммы твердых растворов на основе BeO и вычислить аномалии диэлектрических свойств при фазовом переходе. Расчеты [115, 119] показали принципиальную возможность получения высокотемпературных сегнетоэлектриков на основе BeO.

Вопрос о характере химической связи в оксиде бериллия, равно как и других оксидах щелочно-земельных металлов, до сих пор дискутируется. Одну из первых оценок характера связи BeO сделал *Полинг* в рамках простого термохимического подхода [120]. Опираясь на постулат о существенной электронейтральности атомов в кристалле и используя усредненные значения электроотрицательностей образующих его частиц, Полинг определил долю ионности связи бериллий–кислород в BeO, равной  $f_i = 0.63$ . Вскоре после обнаружения *Джеффри* и др. [121] методом рентгеновского дифракционного анализа отклонения кристаллической структуры BeO от идеальной структуры вюрцита оценка Полинга была поправлена с учетом выявленной анизотропии химической связи, которая приводит к несколько большей степени ионности (на 10%) аксиальной связи по сравнению с неаксиальной.

Полученная в рамках простого подхода картина химической связи BeO качественно подтверждается и при квантово-химическом рассмотрении некоторых экспериментальных данных. Так, *Филлипс* [122], моделируя оптические спектры BeO в однозонной модели *Пэна* и выбирая среднюю величину ширины зоны запрещенных энергий в виде суммы ионной и полярной частей (последняя зависела лишь от расстояния между ближайшими соседями), оценил долю ионности связи BeO в  $f_i = 0.603$ .

*Шел* и *Валтер* [123] на основании крайне слабой температурной зависимости квадрупольного расщепления в спектре ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ядра  $^9\text{Be}$ , которую не удалось объяснить расчетом градиента электрического поля кристалла в рамках чисто ионной модели, предположили удовлетворительную трактовку эксперимента с точки зрения модели смешанных молекулярных орбиталей (МО). Точная оценка характера связи не сделана в [123] из-за возникающих трудностей учета неэквивалентности осевых и неосевых связей в BeO. Наконец *Митико* и др. [124, 125], используя оценку продольно-поперечного расщепления из спектров инфракрасного отражения и комбинационного рассеяния, полученных *Лохом* [126], определили абсолютные величины эффективных зарядов ионов оксида бериллия в рамках модели их поляризуемости *Хуанга–Борна* [127]. Положительный заряд атома металла оказался близким к (+2), в то время как заряд отрицательного иона (–1.106) свидетельствует о кова-

лентности соединения. Существенная доля ковалентности связи BeO прослеживается и в результатах квантово-химических расчетов электронной структуры. Так, еще Ван-Вехтен проделал теоретико-групповой анализ электронной энергетической структуры оксида бериллия в рамках полуэмпирического метода расширенного псевдопотенциала [128]. Кроме разницы электроотрицательностей кристаллообразующих частиц, в состав корректировочных экспериментальных данных модели входила плотность. В работе использована простейшая двухуровневая модель в полуэмпирическом МО ЛКАО приближении (связывающие и антисвязывающие  $sp^3$ -гибридные молекулярные орбитали формировались из двухатомной линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО)). Оценка степени ионности химической связи  $f_i = 0.64$ . В более поздних квантово-химических расчетах (см. гл. 3.) полученное распределение зарядовой плотности в кристалле также соответствует смешанному характеру связи.

Таким образом, в настоящий момент не вызывает сомнений смешанный ионно-ковалентный характер химической связи оксида бериллия. Напомним, что преимущественно ковалентный характер связи типичен для полупроводниковых кристаллов (например, ZnO со структурой типа вюрцита). Напротив, существенно ионный тип связи встречается в щелочно-галогенидных кристаллах, фторидах щелочно-земельных металлов. Существенно смешанный характер связи, несомненно, должен привести к специфике физико-химических свойств и поведения электронных возбуждений в BeO по сравнению с достаточно хорошо изученными аналогичными процессами в двух выше упомянутых классах соединений.

Внешний вид кристаллов BeO с указанием кристаллографических символов граней кристалла приведен на рис. 2.3. Каждая кристаллографическая грань характеризуется различными связями между ионами кислорода и бериллия, и поэтому проявляет индивидуальные свойства. Например, при травлении кристалла в 85 %-й фосфорной либо серной кислоте при 175 °C [86] призма с гранями  $(10\bar{1}0)$  химически наименее активна, в то время как грани  $(11\bar{2}1)$  и  $(10\bar{1}1)$  показывают различные фигуры травления, состоящие, главным образом, из низких холмиков. Богатые кислородом грани  $(000\bar{1})$  легко травятся, противоположные грани  $(0001)$  относительно устойчивы. Так как оксид бериллия является линейным пирозлектриком [129], пирозлектрические измерения дополнительно свидетельствуют, что грань  $(000\bar{1})$  сформирована анионами, а  $(0001)$  – катионами.

При нормальных условиях отклонения от стехиометрии в BeO незначительны [130]. Они могут быть обнаружены лишь чувствительными методами, например, при помощи электронного парамагнитного

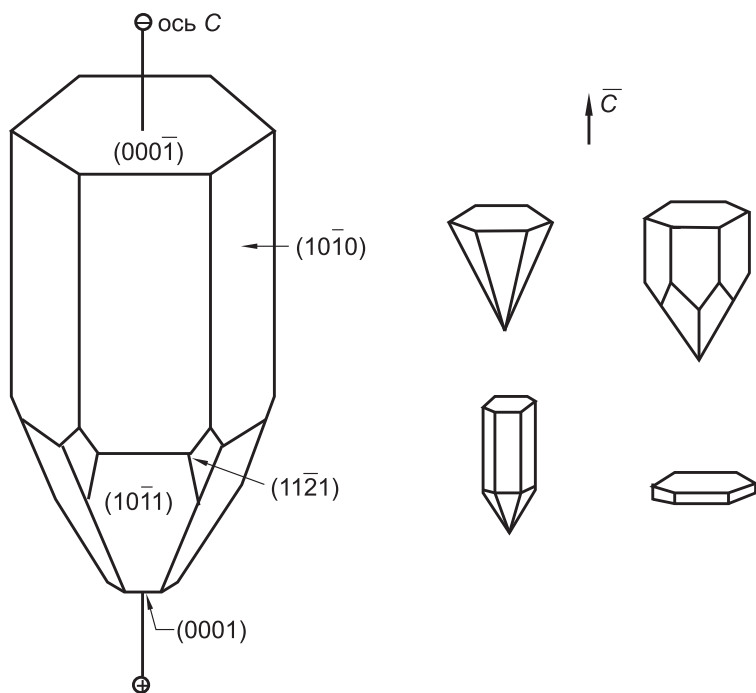


Рис. 2.3. Внешний вид кристаллов BeO [86]

резонанса (ЭПР) с порогом чувствительности  $\sim 10^{14}$  спинов в предварительно рентгенизованных образцах. Что касается изоморфной емкости оксида бериллия, то она до сих пор практически не изучена. Из общих кристаллохимических соображений можно предположить, что она не должна быть велика и ассортимент примесей, присутствующих в решетке BeO, должен быть сравнительно мал как в количественном, так и в качественном плане.

Нами в нелегированных кристаллах BeO, выращенных из флюса и шихты марки *особой чистоты*, обнаружен фоновый уровень (от единиц до нескольких десятков ppm) примесей лития, калия, магния, цинка, бора и алюминия. Специальным легированием удалось добиться концентрации вводимой примеси, на порядок-два превышающей фоновый уровень. Как и следовало ожидать, исходя из теории изоморфной смесимости, наиболее характерными примесями, изоморфно входящими в решетку BeO, являются литий, цинк, бор, алюминий.

Остается удивительным и экспериментально не проверенным тезис Н. В. Белова [131] о кристаллохимическом благоприятствии (концепция *гексагонального кубододекаэдра*) вхождения такого крупного иона как  $Ba^{2+}$  в решетку BeO. Кстати сказать, анализ природного бромеллита показал содержание BaO в нем до 1 мас. %.

### 2.3. Кристаллофизика и динамика решетки

Известно, что разнообразие кристаллофизических свойств, их сочетание и анизотропия контролируются симметрией кристалла. Так, в форме кристалла как бы *записана* его анизотропия. Но не так наглядна анизотропия многих других физических свойств, а знание ее необходимо для практики. Некоторые кристаллографические свойства, ярко выраженные для одного класса кристаллов, могут напрочь отсутствовать для другого. Замечательным является то, что по симметрии кристалла можно предвидеть его физические свойства. Так, анализ матрицы термодинамического потенциала позволяет охарактеризовать основные кристаллографические свойства BeO. Для симметрии  $C_{6v}$  матрица имеет простой и наглядный вид:

$$\begin{pmatrix} C_p/T_0 & 0 & 0 & p_3 & \alpha_1 & \alpha_1 & \alpha_3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{33} & d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \\ \hline \alpha_1 & 0 & 0 & d_{31} & S_{11} & S_{12} & S_{31} & 0 & 0 & 0 \\ \alpha_1 & 0 & 0 & d_{31} & S_{12} & S_{11} & S_{31} & 0 & 0 & 0 \\ \alpha_3 & 0 & 0 & d_{33} & S_{31} & S_{31} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2(S_{11} - S_{12}) \end{pmatrix}.$$

Здесь  $C_p$  – отнесенная к единице объема теплоемкость кристалла при постоянном электрическом поле и постоянных механических напряжениях;  $T_0$  – температура кристалла, соответствующая началу отсчета температурных деформаций и пьезоэлектрической поляризации;  $\alpha$  – коэффициент теплового расширения;  $\varepsilon$  – коэффициент диэлектрической проницаемости;  $S_{ij}$  – коэффициент упругой податливости;  $p$  – пьезоэлектрический коэффициент;  $d$  – пьезоэлектрический коэффициент.

Из формы матрицы термодинамического потенциала следует характер анизотропии тепловых, механических и электрических свойств оксида бериллия. Численные значения некоторых коэффициентов, нашедших отражение в матрице, приведены в табл. 2.1 наряду с некоторыми физико-химическими константами BeO.

Одной из важных характеристик твердого тела являются модули упругости  $C_{ij}$  и податливости  $S_{ij}$ . Как следует из матрицы термодинамического потенциала, в гексагональном кристалле присутствуют пять независимых модулей упругости и податливости. Определить эти

константы можно путем измерения скорости звука в трех различных направлениях монокристалла: параллельно полярной оси, параллельно оси **a** и под углом 45° к этим осям. В табл. 2.3 приведены соотношения, связывающие скорости звука с компонентами тензоров.

Таблица 2.3

**Соотношения между скоростью звука и компонентами  
тензора упругой жесткости кристалла BeO**

Скорость звука	Модуль упругости	Волновой вектор	Направление смещения
$V_{33}$	$\sqrt{C_{33}/\rho}$	$\parallel \mathbf{c}$	$\parallel \mathbf{c}$
$V_{44}$	$\sqrt{C_{44}/\rho}$	$\parallel \mathbf{c}$	$\perp \mathbf{c}$
$V_{11}$	$\sqrt{C_{11}/\rho}$	$\parallel \mathbf{a}$	$\parallel \mathbf{a}$
$V_{44}$	$\sqrt{C_{44}/\rho}$	$\parallel \mathbf{a}$	$\parallel \mathbf{c}$
$V_{66}$	$\sqrt{C_{66}/\rho}$	$\parallel \mathbf{a}$	$\perp \mathbf{c}$
$V_{13}$	$\sqrt{C_{13}/\rho}$	$\angle 45^\circ$	$\angle 45^\circ$

Примечание.  $\rho = 3.0098 \text{ г/см}^3$  — удельный вес (плотность) BeO.

Измерение упругих постоянных кристаллов BeO ультразвуковыми методами при 300 К проведено в [81, 82]. В табл. 2.4 представлены макроскопические модули упругости, вычисленные на основе этих измерений.

Из табл. 2.4 видно, что наибольшие различия наблюдаются для модулей упругости  $C_{12}$  и  $C_{13}$ . Данные работы [82] находятся в со-

Таблица 2.4

**Упругие константы BeO при 300 К**

Индексы параметра	$C_{ij}, 10^{10} \text{ Н/м}^2$		$S_{ij}, 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$	Скорость звука, км/с
	[82]	[81]	[82]	[82]
11	4.606	4.70	0.2397	12.37
12	1.265	1.68	-0.059664	—
13	0.8848	1.19	-0.03241	11.93
33	4.916	4.94	0.2151	12.78
44	1.477	1.53	0.6770	7.005; 7.026
66	1.670	1.52	0.5988	7.449

гласии с результатами по когерентному неупругому рассеянию тепловых нейтронов [132], тогда как результаты работы [81] дают отношение  $C_{66}/C_{44} \approx 1$ , что не характерно для гексагональных кристаллов. В работе [133] проведены измерения температурной зависимости относительной скорости звука вдоль полярной оси методом импульсной интерференции ультразвуковых волн [134]. Следовательно, определены относительные изменения продольной и поперечной упругих волн вдоль оси [0001] оксида бериллия, соответствующих модулям упругости  $C_{33}$  и  $C_{44}$ , рис. 2.4. Из рис. 2.4 видно, что в области

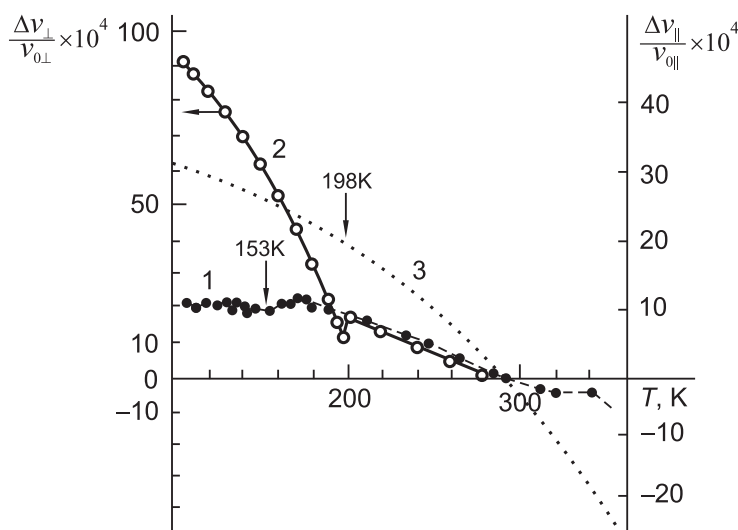


Рис. 2.4. Температурная зависимость относительного изменения скорости поперечной (1, 2) и продольной (3) волн кристалла ВеО при изменении температуры со скоростью: 1 К/мин (1,3), 7 К/с (2) при охлаждении и 1 К/с (1, 2, 3) при нагреве [135]

80–300 К существует характерное для диэлектриков уменьшение скорости поперечной и продольной волн с ростом температуры. Однако для поперечной волны в зависимости  $V_{\perp}(T)$  отмечена особенность при 153 К, которая сохраняется как при нагреве, так и при охлаждении образца, и небольшое плато при 310–335 К. После быстрого охлаждения (7 К/мин) от 300 до 80 К с последующим медленным нагревом (1 К/мин) происходит значительное возрастание угла наклона кривой  $V_{\perp}(T)$  и смещение аномалии к 198 К. Температурная зависимость  $V(T)$  для продольной волны имеет классический регулярный ход.

Кристалл ВеО относится к классу линейных пьезоэлектриков и характеризуется вектором спонтанной поляризации, направленным вдоль оси [0001] кристалла. Появление поляризации объясняется искажени-



ем тетраэдров  $[\text{BeO}_4]$ . Ион  $\text{Be}^{2+}$  располагается ниже геометрического центра тетраэдра, в результате чего тетраэдр приобретает дипольный момент, ориентированный вдоль полярной оси [129].

Такое искажение формы тетраэдров связывают с ангармоничностью движения ионов [136]. Пироэлектрические свойства кристаллов  $\text{BeO}$  изучены в [76, 86, 137–141]. В работах [76, 86, 141] было установлено значение пироэлектрического коэффициента  $\text{BeO}$  для температурной области 80–300 К, которое составило  $p = -340 \text{ пКл см}^{-2} \text{ К}^{-1}$ . Это означает, что при нагреве образца величина спонтанной поляризации уменьшается, а при охлаждении — возрастает.

Как нецентральносимметричный кристалл,  $\text{BeO}$  обладает пьезоэлектрическим эффектом, характеризуемым двумя коэффициентами (табл. 2.1). В работе [138] обнаружена линейная связь удельной теплоемкости  $C_p$  с величиной пироэлектрического коэффициента для кристаллов со структурой вюрцита ( $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BeO}$ ). Эта связь объединяет целый ряд свойств, интегрально характеризующих динамику решетки.

### 2.3.1. Динамика решетки

Зона Бриллюэна для гексагональной решетки оксида бериллия приведена на рис. 2.5. Классификация нормальных колебаний кристалла со структурой вюрцита по неприводимым представлениям пространственной группы симметрии для выделенных точек первой зоны Бриллюэна оксида бериллия представлена в табл. 2.5.

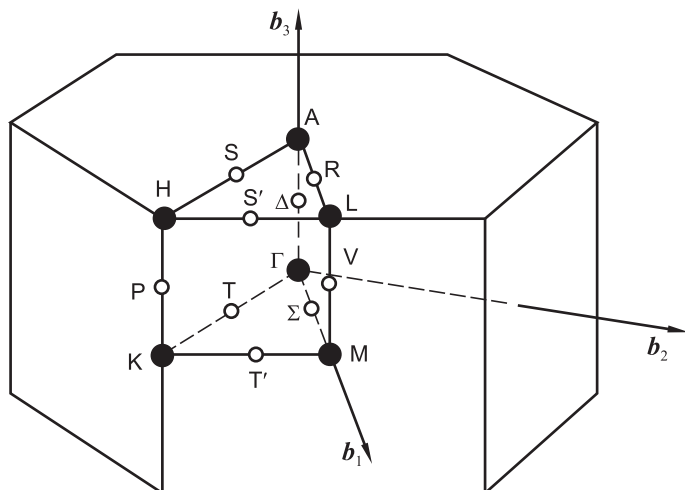


Рис. 2.5. Первая зона Бриллюэна решетки оксида бериллия [142]

Таблица 2.5

## Классификация нормальных колебаний для структуры вюрцита [142]

q	Координаты точки q	F <sub>q</sub>	Малые представления	Примечание
Г	(0, 0, 0)	C <sub>6V</sub>	Г = 2Г <sub>1</sub> + 2Г <sub>3</sub> + 2Г <sub>5</sub> + 2Г <sub>6</sub>	точка
Δ	μb <sub>3</sub> 0 < μ < 1/2	C <sub>6V</sub>	Δ = 2Δ <sub>1</sub> + 2Δ <sub>3</sub> + 2Δ <sub>5</sub> + 2Δ <sub>6</sub>	прямая
A	b <sub>3</sub> /2	C <sub>6V</sub>	A = 2(A <sub>1</sub> + A <sub>3</sub> ) + 2(A <sub>5</sub> + A <sub>6</sub> )	точка
K	(b <sub>1</sub> + b <sub>2</sub> )/3	C <sub>3V</sub>	K = 2K <sub>1</sub> + 2K <sub>2</sub> + 4K <sub>3</sub>	точка
P	(b <sub>1</sub> + b <sub>2</sub> )/3 + μb <sub>3</sub> 0 < μ < 1/2	C <sub>3V</sub>	P = 2P <sub>1</sub> + 2P <sub>2</sub> + 4P <sub>3</sub>	прямая
H	(b <sub>1</sub> + b <sub>2</sub> )/3 + b <sub>3</sub> /2	C <sub>3V</sub>	H = 2H <sub>1</sub> + 2H <sub>2</sub> + 4H <sub>3</sub>	точка
M	b <sub>1</sub> /2	C <sub>2V</sub>	M = 4M <sub>1</sub> + 2M <sub>2</sub> + 4M <sub>3</sub> + 2M <sub>4</sub>	точка
U	b <sub>1</sub> /2 + μb <sub>3</sub> 0 < μ < 1/2	C <sub>2V</sub>	U = 4U <sub>1</sub> + 2U <sub>2</sub> + 4U <sub>3</sub> + 2U <sub>4</sub>	прямая
L	(b <sub>1</sub> + b <sub>3</sub> )/2	C <sub>2V</sub>	L = 4(L <sub>1</sub> + L <sub>3</sub> ) + 4(L <sub>2</sub> + L <sub>4</sub> )	точка
Σ	μb <sub>1</sub> 0 < μ < 1/2	C <sub>S</sub>	Σ = 8Σ <sub>1</sub> + 4Σ <sub>2</sub>	прямая
R	μb <sub>1</sub> + b <sub>3</sub> /2 0 < μ < 1/2	C <sub>S</sub>	R = 8R <sub>1</sub> + 4R <sub>2</sub>	прямая
T	μ(b <sub>1</sub> + b <sub>2</sub> ) 0 < μ < 1/3	C <sub>S</sub>	T = 8T <sub>1</sub> + 4T <sub>2</sub>	прямая
N	μ <sub>1</sub> (b <sub>1</sub> + b <sub>2</sub> ) + μ <sub>2</sub> b <sub>3</sub> 0 < μ <sub>1</sub> < 1/3; 0 < μ <sub>2</sub> < 1/2	C <sub>S</sub>	N = 8N <sub>1</sub> + 4N <sub>2</sub>	плоскость
S	μ(b <sub>1</sub> + b <sub>2</sub> ) + b <sub>3</sub> /2 0 < μ < 1/3	C <sub>S</sub>	S = 6(S <sub>1</sub> + S <sub>2</sub> )	прямая
V	μ <sub>1</sub> b <sub>1</sub> + μ <sub>2</sub> b <sub>2</sub> + μ <sub>3</sub> b <sub>3</sub>	C <sub>1</sub>	V = 12V <sub>1</sub>	объем

Наличие четырех атомов в примитивной ячейке обуславливает 12 фононных ветвей: 3 акустические и 9 оптических. В центре зоны Бриллюэна 9 оптических фононных ветвей распределяются по неприводимым представлениям точечной группы симметрии C<sub>6v</sub> следующим образом:

$$\Gamma = \Gamma_1 + 2\Gamma_3 + \Gamma_5 + 2\Gamma_6.$$

Полярные моды Г<sub>1</sub> и Г<sub>5</sub> активны в спектрах инфракрасного (ИК) поглощения и комбинационного рассеяния (КР). Две моды Г<sub>6</sub> активны в КР, а моды Г<sub>3</sub> не активны ни в ИК, ни в КР [142]. Частоты фононов с нулевым волновым вектором, полученные из поляризованных спектров ИК отражения и КР [126, 143, 144], приведены в табл. 2.6. Модуль сжимаемости кристалла ВеО по результатам различных измерений ИК и КР спектров составляет, ГПа: 250 [126] и 249 [146].

Таблица 2.6

**Частоты фононов BeO с нулевым волновым вектором**

Мода	Частота, см <sup>-1</sup>		
	[143]	[126]	[145]
$\Gamma_6$ ( $E_2$ )	338	340	
$\Gamma_6$ ( $E_2$ )	684	684	687
$\Gamma_1$ ( $TO$ ) ( $A_1$ )	678	684	681
$\Gamma_5$ ( $TO$ ) ( $E_1$ )	722	725	725
$\Gamma_1$ ( $LO$ ) ( $A_1$ )	1081	1085	
$\Gamma_5$ ( $LO$ ) ( $E_1$ )	1097	1095	
Квазипоперечная $\frac{1}{2}\Gamma_1$ ( $TO$ ) + $\frac{1}{2}\Gamma_5$ ( $TO$ )	701	705	
Квазипродольная $\frac{1}{2}\Gamma_1$ ( $LO$ ) + $\frac{1}{2}\Gamma_5$ ( $LO$ )	1093	1090	

Поведение неполяризованных спектров КР кристаллов BeO при различных температурах и давлениях вплоть до 20.6 ГПа исследовано в [145].

Полученные зависимости были использованы для оценки параметров Грюнайзена [145]. Следует отметить, что авторы [146] на основании расчетов предсказывали существование в оксиде бериллия фазового перехода структуры вюрцита в структуру каменной соли при давлении около 20 ГПа. Однако в работе [145] качественных изменений в спектрах КР обнаружено не было вплоть до давления 20.6 ГПа. Поэтому вопрос о возможности структурного фазового перехода в BeO под действием гидростатического давления остается дискуссионным.

Основными характеристиками фононного спектра являются закон дисперсии  $\omega(\mathbf{q})$  и функция распределения частот  $g(\omega)$ . Обе эти характеристики могут быть найдены экспериментально методом рассеяния тепловых нейтронов. Для BeO измерены дисперсионные кривые для всех акустических и длинноволновых оптических ветвей в направлениях [0001] и [10 $\bar{1}$ 0] [132, 147], рис. 2.6.

Первые модельные расчеты по динамике решетки BeO выполнены в модели жестких ионов [148], которая дает более адекватное описание решетки, чем, например, оболочечная модель [149, 150]. В короткодействующую часть динамической матрицы при этом было включено взаимодействие между ближайшими соседями. Получено значительное расхождение с экспериментальными дисперсионными кривыми (рис. 2.6). В работе [151] также была использована модель жестких ионов, но короткодействующую часть учитывали в схеме

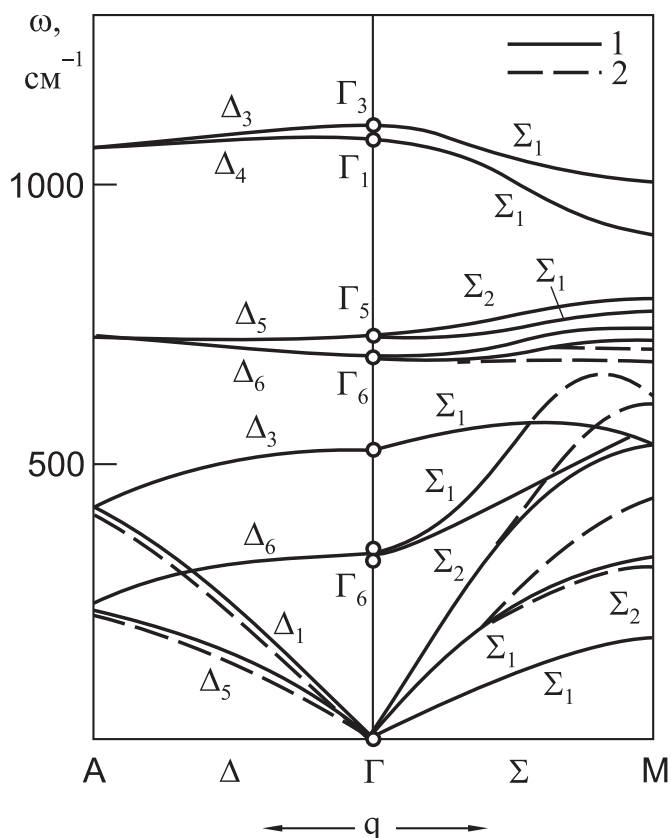


Рис. 2.6. Дисперсионные кривые BeO в направлениях  $\Delta$  и  $\Sigma$  первой зоны Бриллюэна по данным расчета [133] (1) и эксперимента [132] (2)

валентно-силового поля. Применение этой расчетной схемы привело к несколько неожиданным результатам: некоторые частоты были отрицательными, получено не характерное для соединений  $A^{II}B^{VI}$  пересечение оптических ветвей [148]. Ряд моделей для расчета динамики решетки BeO рассмотрен в [152–154]. Согласно [155], все эти модельные подходы не являются корректными, поскольку не учитывается условие равновесия кристалла. Более корректный расчет динамики решетки BeO, с учетом условия равновесия кристалла в рамках модели жестких ионов, проведен в работах [133, 156]. При вычислении дисперсионных кривых BeO в короткодействующую часть потенциала включали взаимодействие до трех ближайших соседей. На рис. 2.6 представлены полученные в [133] дисперсионные кривые в направлении  $\Delta$  и  $\Sigma$ . Достигнуто удовлетворительное согласие с экспериментальными кривыми, за исключением моды  $\Sigma_2$ . Модель правильно описывает вырождение ветвей  $\Sigma_1$  и  $\Sigma_2$  в точке M зоны Бриллюэна.

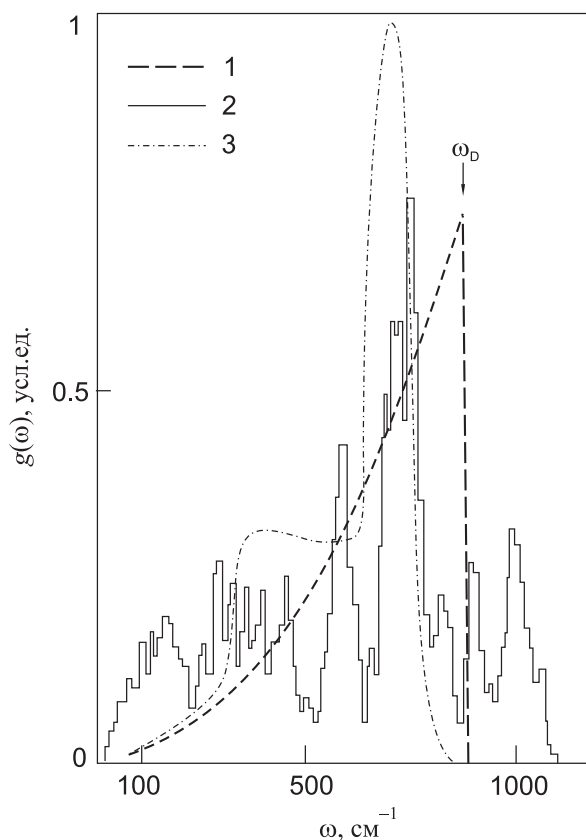


Рис. 2.7. Плотность однофононных состояний BeO в приближении Дебая (1), по данным расчета [133] (2) и эксперимента [157] (3)

Функция плотности однофононных состояний в работах [133, 156] была вычислена методом подбора корней в 8046 точках первой зоны Бриллюэна BeO. На рис. 2.7 приведена полученная функция однофононных состояний  $g(\omega)$  BeO в сравнении с экспериментальной функцией  $g(\omega)$ , вычисленной по спектрам дифференциального сечения рассеяния нейтронов в поликристаллических образцах BeO [157]. Максимумы при  $330$  и  $770 \text{ см}^{-1}$  в функции  $g(\omega)$ , вычисленной по экспериментальным данным, отнесены к максимальным частотам акустических и оптических фононов. При вычислении  $g(\omega)$  в [157] пренебрегали эффектом интерференции и многократного рассеяния фононов, поэтому она не является полной, отражает лишь основные особенности фононного спектра BeO. На рис. 2.7 построен также фононный спектр оксида бериллия в дебаевском приближении, который хорошо описывает акустическую часть колебательного спектра кристалла.

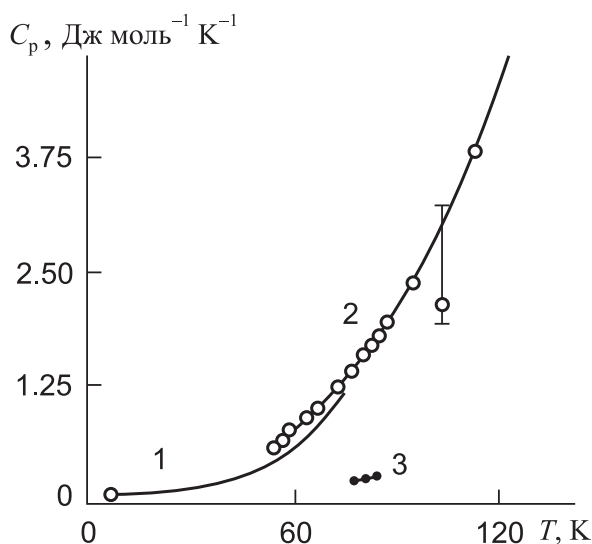


Рис. 2.8. Температурная зависимость удельной теплоемкости  $C_p(T)$  BeO в области температур 20–150 К по данным: 1 – [159], 2 – [84] и 3 – [2]

Следует отметить, что использованная в работах [133, 156] модель не дает достаточно корректного описания акустических ветвей в низкосимметричных точках зоны Бриллюэна, что и обусловило появление *ложного* максимума в акустической области спектра при  $160\text{ см}^{-1}$  (рис. 2.7).

### 2.3.2. Теплофизические свойства

Теплофизические свойства (теплоемкость, термическое расширение, теплопроводность) являются фундаментальными характеристиками вещества, дающими интегральную информацию о динамике решетки. Измерению теплоемкости оксида бериллия посвящено большое число работ. Все авторы отмечают самую высокую теплоемкость и теплопроводность BeO в ряду тугоплавких оксидов [2, 158]. Наиболее изучен температурный диапазон 5–300 К [2, 84, 159] (рис. 2.8). Исследования проведены на порошках различной зернистости и чистоты. Поэтому значения молярной теплоемкости BeO, по данным разных авторов, плохо согласуются друг с другом. В работе [159] измеряли теплоемкость BeO с примесью железа и на зависимости  $C_p(T)$  обнаружили аномальное возрастание  $C_p$  при температурах 1.2–4.2 К. По данным [84], средняя теплоемкость кристаллов BeO ( $C_p(298 - T)$ ):

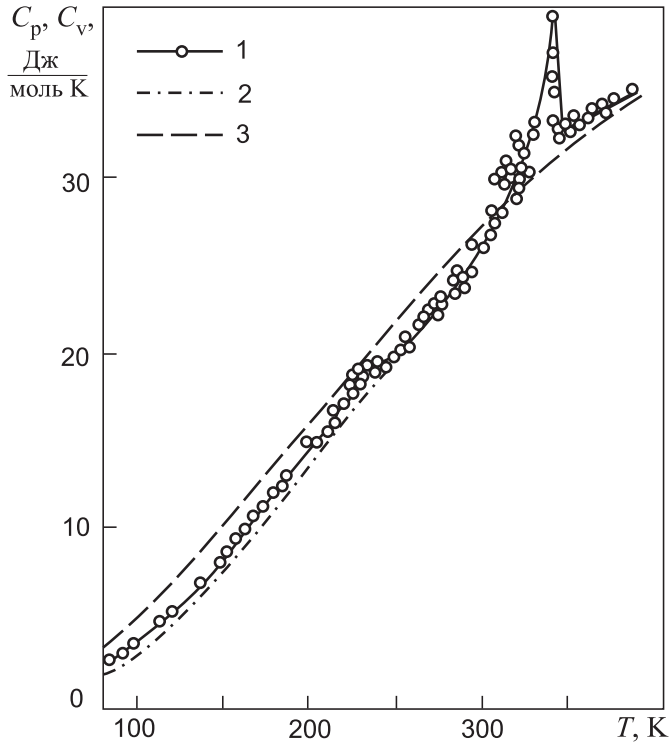


Рис. 2.9. Температурная зависимость теплоемкости  $C_p(T)$  монокристаллов BeO по данным: 1 – [156], 2 – [84] и 3 – рассчитанные значения  $C_v(T)$  [133]

$T, K$	500	600	700	800	900	1000
$\langle C_p \rangle$ Дж/(моль К)	44.48	50.62	51.50	52.22	52.82	53.35

Экспериментальные данные по  $C_p(T)$  вплоть до 2000 К приведены в [2]. В работах [133, 156] измерена  $C_p(T)$  в области 80–370 К с минимальным шагом по температуре (рис. 2.9) с помощью вакуумного адиабатического калориметра [160]. Относительная погрешность измерения не превосходила 2 % (80–300 К) и 5 % (выше 300 К), данные приведены в Дж/(моль К). Образцы – порошок BeO «ОСЧ» и монокристаллическая сыпь, полученная из выращенных кристаллов. Как видно из рис. 2.9, при 82 К  $C_p = 2.234$  и далее монотонно возрастает до 228 К. В области 228–244 К теплоемкость остается практически постоянной ( $C_p = 19.5$ ). При  $T > 224$  К вновь продолжается монотонный рост. Выше 300 К наблюдается аномальное возрастание до 36.1 при 336 К с последующим спадом до 32.5 при 341 К. Дальнейшее изменение температуры до 370 К приводит к монотонному увеличению  $C_p(T)$  до 34.4. Таким образом, на зависимости  $C_p(T)$  присутствуют две аномалии: *плато* при 228–244 К и максимум при 335 К.

Для выделения решеточного вклада в теплоемкость кристалла BeO и получения некоторых характеристик, наблюдаемых особенностей  $C_p(T)$  в [161] выполнен расчет температурной зависимости молярной теплоемкости при постоянном объеме  $C_v(T)$ .

Акустическая часть плотности фононных состояний BeO аппроксимирована кривой Дебая. Рассчитанная температурная зависимость  $C_p(T)$  представлена на рис. 2.9. Различие между  $C_p(T)$  и  $C_v(T)$  учитывали с использованием формулы [162]:

$$C_p(T) - C_v(T) = \beta^2 B V T \frac{C_p(T)^2}{C_p(T = 300 \text{ K})^2}, \quad (2.2)$$

где  $B$  – модуль всестороннего сжатия,  $\beta$  – коэффициент объемного расширения. Эта разность не превосходила 0.2 Дж/(моль К) во всем исследованном интервале температур. Интегрированием избыточной теплоемкости определено изменение энтропии в *аномальных* областях  $C_p(T)$ , Дж/(моль К):  $\Delta S_1 = 0.357$ ;  $\Delta S_2 = 0.433$ . Соответствующие изменения энтальпии, Дж/моль: 71.412; 145.055. Полученная зависимость  $C_p(T)$  хорошо согласуется с регулярной частью экспериментальной зависимости  $C_p(T)$  и данными работы [84].

Термическое расширение кристалла является интегральной характеристикой фононов, связанной с проявлением ангармоничности тепловых колебаний. Дилатометрический метод широко используется для исследований процессов образования термических дефектов, их взаимодействия между собой и решеткой в различных кристаллах [163, 164]. Как отмечалось выше, тепловое расширение BeO носит анизотропный характер. Имеются три коэффициента теплового расширения, два из которых равны между собой. Анизотропия коэффициентов невелика, особенно в низкотемпературной области (22–200 К) и слабо увеличивается с повышением температуры [89].

Большое количество литературных данных относится к поликристаллическим образцам. Численные результаты имеют сильный разброс, который связан с различной технологией приготовления образцов [2, 165–167]. Температурная зависимость  $\alpha(T)$  и энтальпии в области высокотемпературного полиморфного превращения в BeO [106, 107] приведена на рис. 2.2. Следует отметить значительное возрастание  $\alpha(T)$  в области перехода, что приводит к разрушению кристалла.

Авторы [168] изучали термическое расширение поликристаллических образцов BeO, спеченных при 1800 °С, в области 10–720 К с использованием рентгенографических методов. По этим данным рассчитан коэффициент термического расширения (КТР)  $\alpha_{\parallel}$  и  $\alpha_{\perp}$ . Во всем исследуемом диапазоне температур  $\alpha_{\parallel}$  и  $\alpha_{\perp}$  возрастают, имея поло-



жительное значение, и не переходят через точки минимума. Отношение  $\alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp}$ , характеризующее температурную зависимость анизотропии КТР BeO, имеет в области 50 К минимум. С ростом температуры анизотропия КТР уменьшается. На рис. 2.10 показано сечение тензорной поверхности КТР в плоскости  $\alpha_{\parallel}$  и  $\alpha_{\perp}$ . По рентгенографическим данным также изучены температурное поведение коэффициента объемного термического расширения BeO и его зависимость от энтальпии  $\Delta H$  [168].

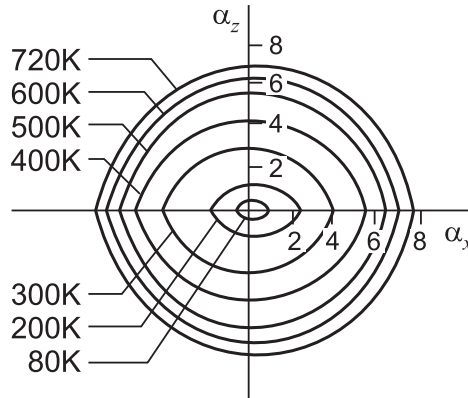


Рис. 2.10. Сечение тензорной поверхности КТР BeO в плоскости  $\alpha_x - \alpha_z$  [168]

Используя экспериментальные данные [168], авторы работы [169] вычислили среднеквадратические динамические смещения и фактор Дебая–Валера ( $B$ ) для области температур 10–720 К:

$$B = 8\pi^2 \langle u_d^2 \rangle, \quad (2.3)$$

где  $\langle u_d^2 \rangle$  – среднеквадратическое смещение ионов, усредненное по всем атомам элементарной ячейки, в направлении единичного вектора, перпендикулярного плоскости  $(hkl)$ . В работе [169] установлено, что в плоскости, перпендикулярной полярной оси, анизотропия среднеквадратичных смещений незначительна. В плоскости, параллельной этой оси, наблюдается значительная анизотропия. Максимумы  $\langle u_d^2 \rangle$  соответствуют направлениям, перпендикулярным плоскости (002), (201) и (102), а минимумы – плоскостям (105) и (202) [169]. Это коррелирует в некоторой мере со степенью заполнения атомами пространства элементарной ячейки: смещения наибольшие в направлении наименьшего заполнения. На такую возможность для кубических кристаллов было указано ранее в работе [170]. Можно отметить, что в направлении полярной оси кристалла среднеквадратичные смещения  $\langle u_d^2 \rangle$  наибольшие.

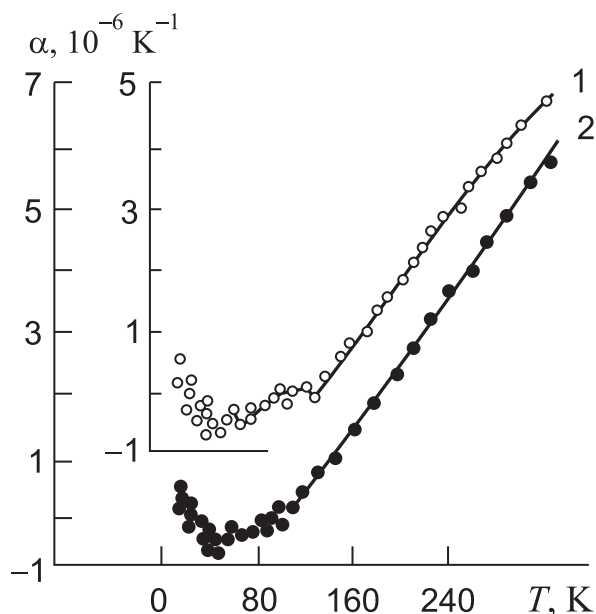


Рис. 2.11. Температурная зависимость КТР монокристаллов BeO перпендикулярно (1) и параллельно (2) полярной оси [89]

Особый интерес представляют прецизионные измерения КТР, проведенные с малым шагом в области температур 22–320 К на монокристаллах BeO, вырезанных параллельно и перпендикулярно полярной оси кристалла ( $3 \times 3 \times 10$  мм) [89]. В температурном поведении  $\alpha(T)$  при  $T < 300$  К зафиксированы некоторые особенности. Измерения выполнены на образцовом кварцевом dilatометре с ценой деления 6.9 нм [171]. Экспериментальные результаты представлены на рис. 2.11. Анизотропия КТР в низкотемпературной области (ниже 200 К) сравнительно невелика:  $\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel} = 1.15$ . С ростом температуры анизотропия увеличивается и при 300 К  $\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel} = 1.60$ . С уменьшением температуры от 300 К оба КТР монотонно уменьшаются. При 110 К кривая  $\alpha_{\perp}(T)$  и при 120 К кривая  $\alpha_{\parallel}(T)$  проходят через нулевые значения. Ниже упомянутых температур КТР принимают отрицательные значения. В области отрицательных значений  $\alpha(T)$  для каждой кривой зафиксированы два минимума в точках 45 и 70 К ( $\alpha_{\perp}$ ); 50 и 70 К ( $\alpha_{\parallel}$ ). Второму минимуму для  $\alpha_{\parallel}(T)$  с высокотемпературной стороны (90–110 К) сопутствует *плечо*, где КТР вторично изменяется. Этим данным противоречат результаты работы [169], полученные на поликристаллических образцах BeO. Однако данные [89] для монокристаллов BeO следует считать более фундаментальными характеристиками оксида бериллия.

Отрицательные значения  $\alpha(T)$  могут быть обусловлены отрицательными величинами параметров Грюнайзена или отрицательными значениями модулей упругой податливости  $S_{13}$  [172]. Согласно [173], параметры Грюнайзена являются взвешенной суммой *модовых* параметров  $Y_i$ :

$$Y = \frac{\sum_i C_i Y_i}{\sum_i C_i}, \quad (2.4)$$

где  $Y_i = d \ln(\omega_i) / d \ln(V)$ ;  $C_i$  – теплоемкость  $i$ -моды с частотой  $\omega_i$ .

Разные колебания дают неодинаковый вклад в параметры Грюнайзена. Некоторые моды имеют отрицательное значение  $Y_i$ , что и приводит к отрицательным значениям  $\alpha(T)$ .

В работе [89] проанализированы вклады различных фононных ветвей в термическое расширение BeO. В акустическом фононном спектре выделены продольные и поперечные ветви, каждой из которых приписана постоянная Грюнайзена  $Y$ , линейно изменяющаяся с ростом частоты колебаний. Оптический фононный спектр представлен эйнштейновским распределением с независимой от частоты постоянной Грюнайзена  $Y_e$ . Значения максимальных частот для продольных и поперечных акустических ветвей, а также эйнштейновская частота определены из экспериментальных данных по неупругому рассеянию нейтронов [132]. Этим частотам соответствуют температуры:

$$\Theta_{LA} = 495 \text{ K}; \quad \Theta_{TA} = 310 \text{ K}; \quad \Theta_E = 1100 \text{ K}; \quad \Theta_D = 1280 \text{ K}.$$

Для построения модели теплового расширения оксида бериллия использован модельный изотропный кристалл с объемным коэффициентом теплового расширения  $\beta(T) = 2\alpha_{\perp}(T) + \alpha_{\parallel}(T)$ . В соответствии с выделением в фононном спектре трех ветвей варьировали пять независимых параметров модели, определяемых по экспериментальным зависимостям  $\alpha_{\parallel}(T)$  и  $\alpha_{\perp}(T)$ . На рис. 2.12, а приведены экспериментальная и расчетная зависимости  $\beta(T)$ . Отрицательный вклад в тепловое расширение BeO обусловлен поперечными акустическими фононами. В рамках данной модели хорошо описана область минимума  $\beta(T)$ . На экспериментальной кривой выделяются два плеча, но модель описывает лишь первое из них (90–110 К), которое является результатом перераспределения вкладов фононных мод в тепловое расширение. Исходной температурой перераспределения является 80 К. Ниже этой температуры лишь акустические фононы дают вклад в тепловое расширение BeO; выше вклады акустических и оптических ветвей становятся сравнимы. Плечо 65–80 К вероятно связано с аномалиями других свойств BeO. Расхождение экспериментальной и расчетной

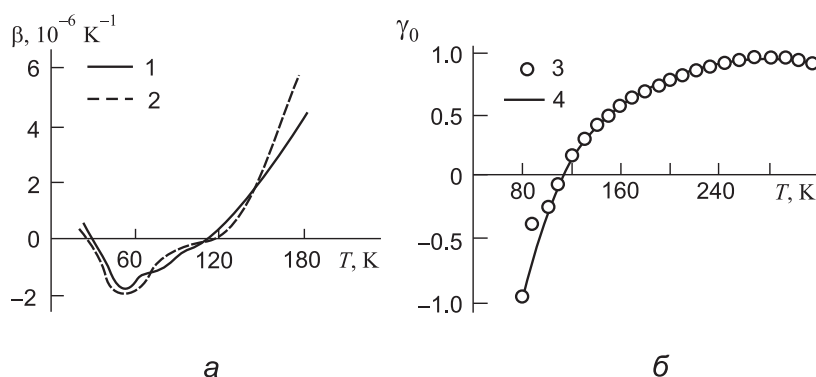


Рис. 2.12. Температурные зависимости объемного термического расширения (а) и сферической части параметра Грюнайзена (б) для монокристалла BeO: экспериментальные (1, 3) и расчетные (2, 4) данные [89]

кривой выше 140 К может быть обусловлено эффектами анизотропии или примесными дефектами.

По экспериментальным данным  $C_p(T)$  и  $\alpha(T)$  вычислена сферическая часть тензора Грюнайзена [89] (рис. 2.12, б):

$$Y_0 = \frac{\beta V}{B C_p}, \quad (2.5)$$

где  $\beta = 2\alpha_{\parallel} + \alpha_{\perp}$  – объемный коэффициент термического расширения. Параметр  $Y_0$  может служить дополнительной характеристикой фазовых переходов в твердом теле, поскольку в температурной области перехода  $Y_0(T)$  может проходить через минимум. Из рис. 2.12, б видно, что  $Y_0(T)$  плавно изменяется с ростом температуры от  $-0.93$  (80 К) до  $+0.9$  (320 К). Нулевому значению  $Y_0$  соответствует температура около 105 К.

Достаточно малое значение параметра Грюнайзена в сочетании с высоким значением температуры Дебая является следствием высокой теплопроводности BeO. Согласно [174], обобщенной мерой ангармоничности является произведение  $Y_{ij} \alpha_{kl}$ . При температуре 80 К отношение  $Y_{\perp} \alpha_{\perp} / Y_{\parallel} \alpha_{\parallel}$  составляет 1 : 1.54, при 200 К — 1 : 1.26, при 300 К — 1 : 1.09. За исключением особых температурных точек, ангармоничность в направлении, перпендикулярном полярной оси, сильнее, чем в направлении этой оси. С повышением температуры анизотропия ангармонизма колебаний уменьшается. Этот вывод важен при изучении термических напряжений в кристалле  $n_{ij}$ , которые непосредственно связаны с компонентами тензора Грюнайзена:

$$n_{ij} = \frac{C_p Y_{ij}}{V}. \quad (2.6)$$

Расчет упругих и структурных параметров моно- и поликристаллического BeO при комнатной температуре выполнен в [175] с помощью полнопотенциального метода FLAPW-GGA. Результаты расчета воспроизводят основные соотношения структурных и упругих параметров BeO. Отклонение расчетных параметров от экспериментальных, измеренных при комнатной температуре, составило менее 1 % для постоянных решетки, 6–25 % для модулей сжатия, сдвига и коэффициента Пуассона. Расчетные значения средней скорости звука и температуры Дебая составили  $\bar{v} = 7.66$  км/с и  $\Theta_D = 1188$  К.

Конспективность изложения свойств BeO не позволила детально показать специфику этого уникального кристалла. Отметим лишь то, что обнаруженные *аномалии* в  $C_p(T)$  [156] проявляются в температурной зависимости скорости звука, пиросвойствах и электрическом гистерезисе [104]. Для объяснения этих *аномалий* недостаточен анализ только с симметричных позиций, так как в этих температурных диапазонах, вероятнее всего, действует механизм флуктуационной перестройки, связанный с подвижностью точечных дефектов [176]. Последнее может проявиться при исследовании электронных возбуждений и радиационно-оптических эффектов.

## 2.4. Методы получения BeO

Основные потребители оксида бериллия в основном нуждались и нуждаются в поликристаллическом (или керамическом) BeO (см., например, [3]). Поэтому длительное время практика не ставила на повестку дня рост монокристаллов этого уникального материала. К тому же высокая температура плавления, полиморфное превращение, токсичность и т. п. обуславливали серьезные преграды на пути получения объемных и совершенных монокристаллов. Однако полноценное изучение свойств BeO возможно только при наличии монокристаллов, что, в свою очередь, откроет новые перспективы практического применения этого материала. Как уже отмечалось, природные кристаллы BeO весьма редки, содержат большое количество примесей, включений и других дефектов, что делает невозможным их использование.

### 2.4.1. Поликристаллический оксид бериллия

Техническое получение оксида бериллия базируется на химической переработке берилла. Используют в основном сульфатные методы, хлорирование и вскрытие берилла с применением комплексных фторидов. Конечный продукт при этом – гидроксид бериллия [177–179] со

значительным количеством примесей. Для получения оксида бериллия высокой чистоты используют различные методы очистки. Наиболее радикальный способ очистки BeO – очистка ацетатным способом [2]. Число широко используемых в промышленности сортов порошка оксида бериллия невелико. Основными производителями порошка и керамики BeO в США являются: *Brush Beryllium Company* («Brush»); *Mineral Concentrates & Chemical Co., Inc.* («Mincon»); *National Beryllia Corporation* («Berillco»). Наиболее известны холоднопрессованная керамика фирмы «Brush» и горячепрессованная – английской фирмы *Consolidated Beryllium Ltd* («Consol»). Отечественная промышленность выпускает три основных сорта BeO [2]: технический оксид бериллия (96–98 % BeO); оксид бериллия ацетатной очистки – *пушонка* (99.5–99.8 % BeO); высокоотожженный BeO (99.4–99.7 % BeO). Техническое получение порошка BeO, изготовление изделий из него, анализ свойств и области применения рассмотрены в классической монографии Р. А. Беляева [2] и более поздней монографии [3].

### 2.4.2. Методы выращивания кристаллов тугоплавких соединений

К настоящему времени развито большее число методов выращивания кристаллов, которые можно условно разбить на две группы: *высокотемпературные* и *низкотемпературные*. Первая группа методов (Чохральского, Стокбаргера, Вернейля) характеризуется высокой скоростью роста (до нескольких сантиметров в час), технологичностью и предполагает выращивание кристаллов из собственного расплава. Чаще всего их и используют для выращивания тугоплавких оксидов.

Известен ряд попыток получить кристаллы BeO путем охлаждения его расплава ( $t_{пл} = 2250^\circ\text{C}$ ). Так, например, Барта и др. [180] получили при кристаллизации методом Вернейля мелкие зерна, в которые превратилась выращенная буля при охлаждении расплава BeO. Будников [181], изучая продукт такой кристаллизации, показал, что он представляет собой *псевдокристалл* – сплав большего числа хаотически ориентированных микрокристаллов. Нам не известна ни одна успешная попытка получить кристаллы BeO из собственного расплава. Причина этого заключается в наличии высокотемпературного полиморфного превращения в BeO.

Низкотемпературные методы (*гидротермальный, газотранспортный, флюсовый*) используются в промышленных масштабах реже из-за значительно меньшей скорости роста, сложности получения крупных кристаллов, меньшей чистоты синтезированных кристаллов, а также меньшей степени технологичности. Эти методы применяются в тех случаях, когда использование расплавных методов по той или иной

причине невозможно. Так, были предприняты попытки вырастить кристаллы BeO газотранспортным методом, который основан на большой летучести оксида бериллия в парах воды [182–186], а также гидролиза фторидов и хлоридов бериллия [187–191]. Однако использование данного метода, равно как и окисление металлического бериллия [192, 193], позволило получить лишь мелкие кристаллы, как правило, игольчатого габитуса, редко превышающие 1 мм. Гидротермальный метод может быть использован для выращивания объемных кристаллов BeO на затравку, однако отсутствие затравочных кристаллов бромеллита служило серьезным препятствием реализации этого метода. Так, при разрачивании мелких кристаллов BeO в щелочном растворе [194] при температуре 500–510 °C получены кристаллы в основном сдвойникованные по (0001). Максимальная скорость роста при этом достигала 0.07 мм/сут.

Флюсовый метод (из раствора в расплаве) является наиболее перспективным для выращивания кристаллов BeO. Основная проблема при этом – выбор состава флюса. При использовании легкоплавких расплавов кристаллы оксида бериллия впервые получены Дебреем в 1855 г. [195]. Впоследствии исследователями испробовано большое количество разных флюсов, как правило, не позволивших получить объемные кристаллы оксида бериллия. Это и высокотемпературные флюсы на основе CaO (SrO, MgO или ZrO) [196], и относительно низкотемпературные на основе сульфатов различных элементов [195, 197–199], фторидов [194, 200, 201] и других соединений.

Объемные кристаллы оксида бериллия (около 0.5 см<sup>3</sup>), пригодные для физических исследований, впервые были получены в начале шестидесятых годов Остерменом [86, 202–204], а также Ньюкирком и Смиттом [76, 194]. В качестве флюса они использовали щелочные молибдаты и бораты. Кристаллы росли спонтанно на дне платинового контейнера в условиях обратного температурного перепада. Исходный материал в виде керамики BeO помещался в верхней части контейнера. Кристаллизацию проводили при 1030–1050 °C. Скорость роста не превышала 1 мм в неделю. Внешний вид кристаллов зависел от условий выращивания. Наиболее распространенные формы: *пирамида, призма, пластинка* (рис. 2.3).

#### 2.4.3. Современные методы выращивания кристаллов BeO

В настоящее время кристаллы оксида бериллия для использования в оптоэлектронных приборах выращиваются американской фирмой *Atomic International Division of North American Rockwell Corporation* [203]. Используемый фирмой литий-молибдатный флюс харак-

теризуется высокой летучестью компонента  $\text{MoO}_3$ , достигающей нескольких процентов в неделю. В связи с этим необходима регулярная замена флюса, приводящая к многоцикловости процесса роста, снижению качества кристаллов и их воспроизводимости. Кроме того, смесь лития, вошедшая из флюса, существенно ухудшает радиационно-оптические свойства кристаллов  $\text{BeO}$ .

Поиск менее летучих и более эффективных расплав-растворителей проведен В. А. Масловым [205–209]. Им изучены практически все легкоплавкие составы, пригодные для растворения  $\text{BeO}$ : *бораты, ванадаты, вольфраматы, фториды, фосфаты* и некоторые *оксиды*. При этом оценивались следующие параметры: конгруэнтность растворения  $\text{BeO}$  в каждом из составов, характер взаимодействия их с платиновым контейнером, относительная плотность, летучесть, возможность химического отделения от выросших кристаллов. Результаты этого исследования выявили наибольшую пригодность вольфраматных и боратных флюсов для выращивания кристаллов оксида бериллия.

Вольфраматные флюсы ( $\text{Me}_2\text{O} \cdot n \text{WO}_3$ , где  $n$  – числовой коэффициент, равный 1–3) имеют несколько меньшую растворяющую способность и незначительный температурный коэффициент, но они обладают гораздо меньшей летучестью и в итоге являются более предпочтительными [74, 75, 205–208, 210, 211]. Боратные флюсы ( $\text{Me}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , где  $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) характеризуются высокой растворимостью в них  $\text{BeO}$  (13–18 мас. % при  $1250^\circ\text{C}$ ), большим значением температурного коэффициента растворимости ( $\sim 0.015$  мас. %/K). Попытки получить объемные кристаллы  $\text{BeO}$  методом кристаллизации из боратных и вольфраматных флюсов при снижении температуры как при спонтанной кристаллизации, так и при росте на затравку выявили малую пригодность способа выращивания кристаллов  $\text{BeO}$  в режиме снижения температуры [206].

Успех был достигнут лишь при использовании градиентного способа выращивания кристаллов  $\text{BeO}$  [74, 75, 210, 211]. Исходной шихтой служила керамика  $\text{BeO}$ , очищенная ацетатным способом. Поскольку плотность шихты меньше плотности вольфраматного флюса, то  $\text{BeO}$  плавает на поверхности расплава. Рост кристаллов проводился при обратном перепаде температур. Спонтанное зародышеобразование и рост на затравку происходит в нижней, относительно более холодной, части контейнера. Следует отметить, что процесс роста кристаллов  $\text{BeO}$  сильно зависит от технологических условий. При спонтанной кристаллизации в вольфраматных флюсах зародышеобразование  $\text{BeO}$  происходит при величине относительного пересыщения более, чем 0.01. Минимальной является температура  $950^\circ\text{C}$ . На спонтанную кристаллизацию влияют также качество поверхности дна, состав и чистота



растворителей [75, 212]. Так, например, понижение степени чистоты шихты или компонентов флюса приводит к резкому уменьшению размеров выращенных кристаллов. При выращивании в вольфраматных флюсах происходит выравнивание скоростей роста граней кристалла вследствие образования инверсионных двойников, что позволяет выращивать объемные кристаллы BeO. Скорость роста вдоль полярной оси не зависит от относительного пересыщения, а определяется лишь температурой (0.4 мм/сут при 1200 °C). Линейная зависимость скорости роста грани (10 $\bar{1}$ 0) от относительного пересыщения позволяет управлять формой выращиваемых кристаллов. При увеличении относительного пересыщения раствор–расплава от 0.01 до 0.07 (при числовом коэффициенте  $n = 2$ ) габитус изменяется в ряду:

*пирамида — призма — пластинка.*

Для выращивания кристаллов BeO на затравку были использованы статические условия. Затравочные кристаллы размером 6–12 мм призматической формы, полученные при спонтанной кристаллизации, прикрепляли к затравкодержателю платиновой проволокой. В результате роста формировались оптически однородные слои толщиной до 0.5 мм на грани призмы и базисной плоскости [75, 212].

В последующем Ю. В. Шуруповым отработана методика выращивания объемных монокристаллов BeO модифицированным методом Чохральского–Киропулоса [213]. Чтобы избежать образования спонтанных кристаллов использовали метод охлаждения в малоградиентных условиях. Благодаря такому подходу удалось сократить время роста кристаллов диаметром 20 мм до 5–10 дней, при столь же малодефектной структуре. Однако в материал, нарастающий на отрицательный моноэдр, прорастает инверсионный двойник из затравки, и наследуются существующие в нем винтовые дислокации.

#### 2.4.4. Реальная структура и качество кристаллов

Остермен и Маслов установили, что форма кристалла BeO чувствительна к температуре и составу расплава (см. например, [75, 202], рис. 2.3). Благодаря выявленным закономерностям появилась возможность целенаправленно выращивать нужный тип кристалла. Под типом кристалла обычно понимаются образцы заранее заданной формы, определенной дефектности и степени чистоты.

У С. Б. Остермена, выращивающего кристаллы из молибдатных расплавов, выход по массе совершенных кристаллов не превышал 50 %. Большую долю составляли плохо образованные образцы. Наиболее часто формировались мозаичные кристаллы, составленные из слабозо-

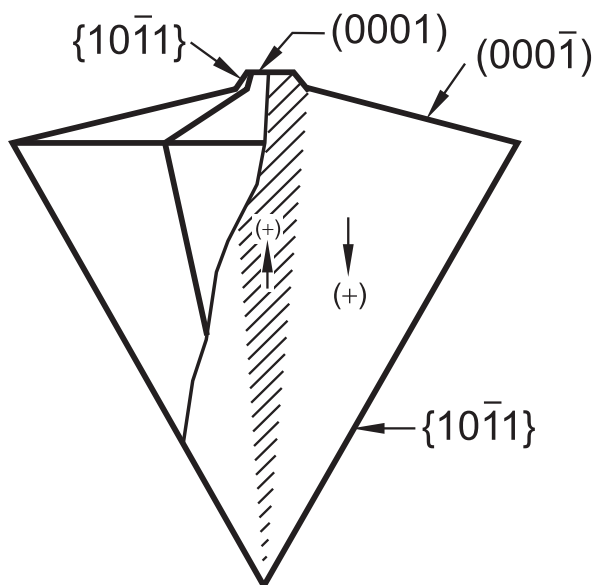


Рис. 2.13. Разрез инверсионного двойника пирамидального монокристалла оксида бериллия [202]

риентированных блоков. В. А. Маслов, напротив, установил, что кристаллы, образующиеся спонтанно в вольфраматных флюсах, в большинстве своем являются безблочными. Блочность в кристаллах появляется обычно в период их зарождения, происходящем при высоком пересыщении. Другой причиной возникновения блочности является нестабильность режима технологии выращивания.

На кристаллах  $\text{BeO}$ , выращенных в расплавах щелочных молибдатов, Остерменом описан необычный тип двойникового, названный инверсионным [202, 214], рис. 2.13. Оптически такие двойники неразличимы, поскольку обе части ориентированы параллельно полярной оси  $\mathbf{C}$ , но в противоположные стороны. Границы инверсионного двойникового отчетливо проявляются при травлении кристаллов в селективных травителях и на рентгеновских топограммах. Подобный тип двойникового встречается среди кристаллов цинкита [215], триглицинсульфата [216]. Инверсионное двойникование также является характерной особенностью кристаллов, выращенных и из вольфраматных флюсов [210]. Причем объемные кристаллы  $\text{BeO}$  могут быть получены по этой технологии лишь в том случае, если растущий кристалл представляет собой инверсионный двойник.

Флюсовый метод выращивания обладает существенным недостатком: в процессе роста расплав транспортирует в зону роста не толь-

ко регулярные компоненты BeO, но и неконтролируемые примеси из флюса, исходной шихты, стенок контейнера. Учитывая, что решетка BeO характеризуется малой изоморфной емкостью относительно примесей замещения [217, 218], остается надеяться на хорошую чистоту кристаллов оксида бериллия. На самом деле Остермен установил, что содержание кремния, алюминия не превышало 0.005 мас. %. Самая высокая концентрация фосфора в кристалле ( $< 0.001$  мас. %) наблюдалась для случая, когда в расплаве содержалось 0.4 % метафосфата лития ( $\text{LiPO}_3$ ). Основное загрязнение кристаллов – молибден, до 0.1 мас. %. После нагревания до  $2000^\circ\text{C}$  в течение часа эти микровключения увеличивают свой размер до 1 мкм. В кристаллах, выращенных в боратах, содержание бора до 0.25 мас. %. Во всех случаях присутствие примесей не влияет на параметры кристаллической решетки. В целом в работе [202] сделано заключение, что благодаря специфике кристаллической структуры кристаллы BeO являются более чистыми, чем показывает общий химический анализ.

Следует отметить, что исследователи молибдатной технологии целенаправленно вводили некоторые примеси в расплав, якобы для улучшения качества кристаллов. Анализируя молибдатную и вольфраматную технологии, можно прийти к выводу, что примеси не столько влияют на качество кристаллов, сколько на его габитус. В расплавах чистых молибдатов изометричные кристаллы получить практически невозможно. Используя чувствительность габитуса бромеллита к составу растворителя, исследователи вводили примеси, ускоряющие рост в направлении, перпендикулярном полярному. При выращивании из вольфраматов добавлять какие-либо примеси не было необходимости. Кристаллы различной формы получаются за счет выбора температурного режима и величины пересыщения.

Важным моментом технологического режима роста монокристаллов оксида бериллия является взаимодействие расплава и стенок контейнера. Установлено, что при оптимальных температурных условиях включения платины в кристаллах встречаются редко. Однако при повышении температуры в зоне кристаллизации выше  $1200^\circ\text{C}$  включения платины в виде пластинок удлиненной формы встречаются довольно часто. Их размер обычно составляет около 0.1–0.5 мм [74]. Существенной характеристикой реальной структуры кристалла является наличие дислокаций. В работах [219, 220] исследовали плотность дислокаций методом селективного травления кристаллов BeO, выращенных из молибдатных флюсов. По данным авторов [219, 220], плотность дислокаций в кристаллах BeO составила  $10^3 - 10^6 \text{ см}^{-2}$ .

В. А. Маслов изучил кристаллы BeO различного габитуса с помощью методов Ланга, Фудживара, Берга–Баррета и фрагментарного метода. В результате он установил, что в образцах BeO вольфраматной технологии имеются винтовые, краевые и смешанные дислокации. Так, в пирамидальных кристаллах проявляются главным образом винтовые дислокации, в призматических и пластинчатых – все три типа. Плотность дислокаций в кристаллах значительно повышается при захвате включений из растворителя. В этом случае преобладающим являются концентрические дислокации. Если в кристаллах, не имеющих включений флюса, полученных спонтанно при стабильном режиме, содержится не более  $10\text{ см}^{-2}$  дислокаций, то при наличии включений их количество возрастает в сотни раз. Дополнительным свидетельством совершенства кристаллов BeO явились исследования обратного рассеяния и каналирования протонов на генераторе Ван де Граафа Уральского политехнического института им. С. М. Кирова (ныне — Уральский федеральный университет). Одна из протонограмм, полученная на монокристалле оксида бериллия, выращенном В. А. Масловым, приведена на рис. 2.14.

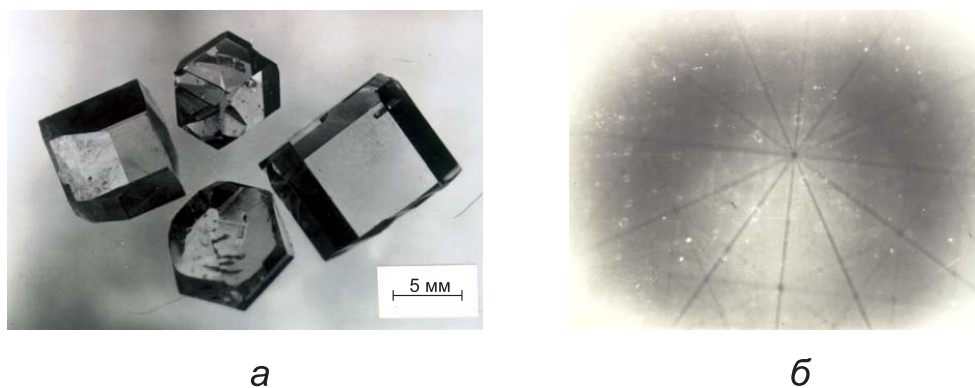


Рис. 2.14. Призматические кристаллы BeO, выращенные В. А. Масловым в натрий-вольфраматном флюсе (а), и протонограмма одного из этих монокристаллов (б) [27]

Подытоживая обсуждение современных методов выращивания монокристаллов оксида бериллия, отметим, что указанными способами выращивания можно получать почти совершенные кристаллы BeO, по крайней мере в отдельных областях образцов.

### 3. Энергетическая структура и элементарные электронные возбуждения

Концепция электронных возбуждений (ЭВ) до настоящего времени остается наиболее полезной для понимания и объяснения широкого круга физических явлений в твердых телах. Элементарные (*фононы, электроны проводимости, дырки*) и групповые (*экситоны, плазмоны*) электронные возбуждения обнаруживают несхожую специфику поведения (динамику развития после рождения, релаксацию), определяющую особенности трансформации энергии в разных классах твердых тел. Предпосылки характера ЭВ заложены в фундаментальных свойствах вещества, определяемых его электронным строением и электронной энергетической структурой.

#### 3.1. Квантово-химические расчеты электронной энергетической структуры

Из ранних попыток моделирования электронной энергетической структуры ВеО отметим ранний теоретико-групповой анализ *Ван-Вехтена*, выполненный в рамках полуэмпирического метода расширенного псевдопотенциала [128]. В работе использована простейшая двухуровневая модель в полуэмпирическом МО ЛКАО приближении (связывающие и антисвязывающие  $sp^3$ -гибридные молекулярные орбитали (МО) формировались из двухатомных линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО)). В работе [128] получен ряд прямых

$$\begin{array}{lll} \Gamma_{1v}, \Gamma_{6v} \rightarrow \Gamma_{1c} & E = 17.65 \text{ эВ} & K_{2v} \rightarrow K_{2c} & E = 18.34 \text{ эВ}, \\ \Gamma_{5v} \rightarrow \Gamma_{3c} & E = 15.99 \text{ эВ} & \Gamma_{1v}, \Gamma_{6v} \rightarrow \Gamma_{1c}, \Gamma_{6c} & E = 15.44 \text{ эВ}, \\ K_{3v} \rightarrow K_{2c} & E = 16.42 \text{ эВ} & \Gamma_{3v} \rightarrow \Gamma_{6c} & E = 19.79 \text{ эВ} \end{array}$$

и не прямых ( $\Gamma \rightarrow X$ )  $E = 16.42$  эВ межзонных переходов (край фундаментального поглощения формируется прямыми переходами). Оценка средней величины  $E_g = 13.9$  эВ.

Аналогичный этому подход с использованием расширенной группы факторов нелокальности в [221] привел к некоторому увеличению  $E_g = 16.96$  эВ, кроме того была вычислена энергия плазменных колебаний валентных электронов  $\hbar\omega_p = 28.27$  эВ. Модель [128, 221] достаточно груба, и поэтому трудно ожидать согласия предсказанных  $E_g$  и  $\hbar\omega_p$  с экспериментально наблюдаемыми (см. далее) параметрами.

Первый, известный нам, достаточно подробный расчет зонной структуры ВеО выполнен в рамках метода присоединенных плоских волн (ЛКАО, приближение сильной связи) [222]. Расчет проведен для чисто ионной связи, без учета деформации распределения электронов валентной зоны полем поляризации вдоль оси **C**. На рис. 3.1 приведены дисперсионные кривые, рассчитанные для направлений зоны Бриллюэна ( $\Gamma \rightarrow \Delta \rightarrow A$ ,  $\Gamma \rightarrow \Sigma \rightarrow M$ ,  $\Gamma \rightarrow T \rightarrow K$ ).

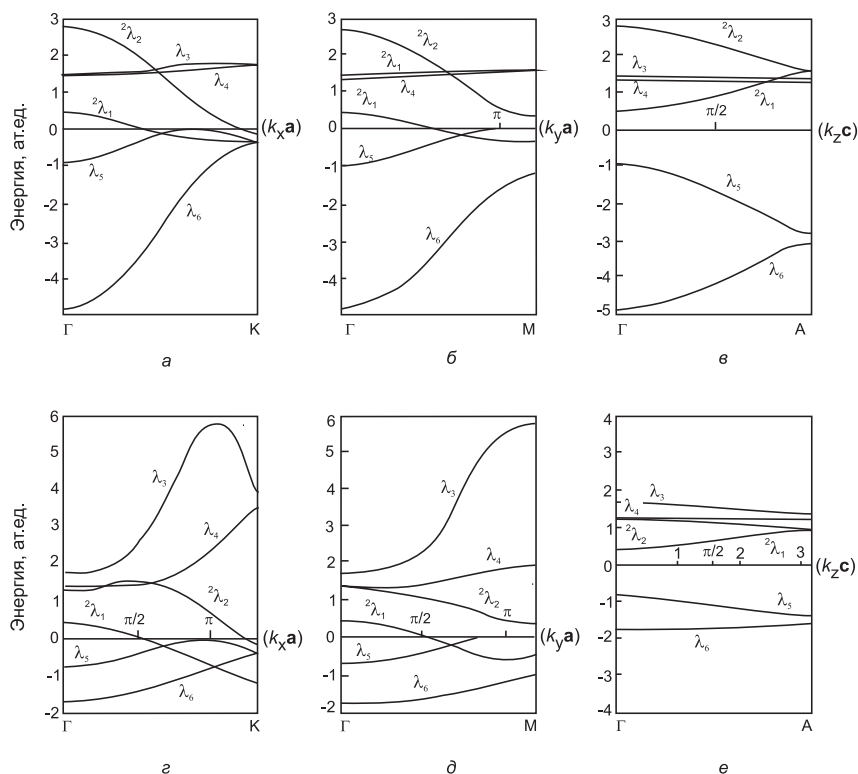


Рис. 3.1. Дисперсия валентной зоны ВеО в некоторых направлениях зоны Бриллюэна: вдоль осей  $k_x$  (а, г),  $k_y$  (б, д),  $k_z$  (в, е), рассчитанные [222] без учета (а–в) и с учетом (г–е) интегралов перекрытия

Общая ширина валентной зоны оценена в  $E_v = 18$  эВ, а ширина подзоны, образованной  $2p$ -орбиталями кислорода,  $E_v(2p) = 7$  эВ. Максимумы валентной зоны определены в точке **M** и вдоль направления  $\Gamma \rightarrow T \rightarrow K$  ЗБ. Следует отметить крайне малую дисперсию потолка валентной зоны в некоторых направлениях зоны Бриллюэна (например,  $\Gamma \rightarrow T \rightarrow A$ ). Глассер в том же подходе учел деформацию распределения электронов полем поляризации и получил максимум валентной зоны в  $\Gamma$ -точке ЗБ [223].

При этом край фундаментального поглощения в [223] формировался непрямыми переходами. Расчеты [222, 223], выполненные в ЛКАО-приближении, используют потенциалы, довольно грубо аппроксимируемые в процедуре Хартри–Фока потенциалами изолированных ионов (например, для  $O^{2-}$  в [222] используются сферически симметричные функции, рассчитанные для  $MgO$ ). Схема Хартри–Фока автоматически исключает учет межэлектронных корреляций, пренебрежение которыми в кристаллах, состоящих из легких элементов, приводит к большим ошибкам.

В [224] структура электронных зон идеального кристалла рассчитана в рамках модели КРЭЯ (квазимолекулярной расширенной ячейки): самосогласованный расчет по методу МО ЛКАО проводился в приближении ППДП (полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием); для каждого атома учитывались четыре сферы ближайших соседей; в качестве базисных выбирались  $2s$ - и  $2p$ -функции атомов бериллия и кислорода. При увеличении объема КРЭЯ наблюдалась сходимость результатов: для отношения объемов исходной ячейки и КРЭЯ равного восьми один из вариантов расчета [224] дает:

Точка ЗБ:	$\Gamma_{1c}$	$\Gamma_{1v}$	$\Gamma_{6v}$	$\Gamma_{5v}$	$\Gamma_{3v1}$	$\Gamma_{3v2}$	$\Gamma_{1v2}$
$E, \text{эВ}$	9.8	-1.9	-2.3	-2.8	-6.1	-22.7	-27.6
	$2p$ -зона кис-				$2s$ -зона кис-		
	лорода				лорода		

В расчете [224] получены численные значения характерных энергетических интервалов, эВ:  $E_v(2p) = 4.2$ ,  $E_v(2s) = 4.9$  и  $E_g = 11.7$ . Дно зоны проводимости (состояние  $\Gamma_{1c}$ ) образовано в основном  $2s$ -состояниями атома бериллия (соответствующая МО состоит на 70% из  $2s$ -состояний бериллия и на 30% из  $2s$ -состояний кислорода). Потолок валентной зоны в основном сформирован состояниями кислорода. Вершина валентной зоны находится в  $\Gamma$ -точке ЗБ. Переходы на краю фундаментального поглощения предсказаны прямыми. Можно ожидать некоторого завышения оценки  $E_g$  вследствие неучета поляризационных поправок. Отметим, что общая методика рассмотренных работ – построение волновой функции кристалла в виде ЛКАО – наряду с определенными преимуществами (простота, наглядность) не исключает и ряда существенных недостатков, например, может привести к получению неверного распределения электронной плотности в кристалле (получению т. н. отрицательной заселенности атомов).

В случае ионно-ковалентных кристаллов, когда особенности электронной энергетической структуры обусловлены главным образом перераспределением электронной плотности между ионами (атомами), составляющими кристалл, наиболее последовательным с методиче-

ской точки зрения выглядит метод функционала (электронной) плотности *Хоэнберга–Кона–Шема*, который связывает минимум полной энергии системы с *правильной* электронной плотностью [225, 226]. Практически в этом приближении минимизация функционала полной энергии сводится к решению одночастичного уравнения Шредингера с самосогласованным потенциалом, и следовательно в конкретных расчетах может быть использован любой стандартный метод с локальной аппроксимацией обменно-корреляционной части потенциала. Кохен и Чанг в [227], построив псевдопотенциал из полученных из первых принципов атомных орбиталей (АО) ( $1s^2 2s^1 2p^1$  АО бериллия и  $1s^2 2s^2 2p^4$  АО кислорода), провели самосогласованный расчет зонной структуры BeO, рис. 3.2. Набор АО при построении псевдопотенциала выбирался из условия наиболее удовлетворительного воспроизведения последним характеристик возбужденных состояний атомов в кристалле. Обменно-корреляционная часть функционала формировалась по методу *Хедина–Лундквиста* [228]. Из полученного в [227] распределения электронных состояний вдоль основных направлений 3Б видно, что дисперсия потолка валентной зоны особенно мала в направлениях  $\Gamma \rightarrow \Sigma \rightarrow M$ ,  $\Gamma \rightarrow \Delta \rightarrow A$ .

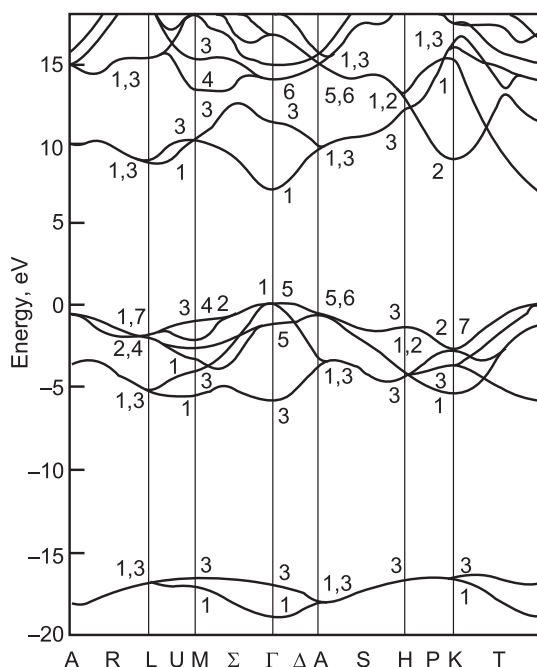


Рис. 3.2. Дисперсионные кривые ( $\mathbf{k}$ ) в различных направлениях зоны Бриллюэна из [227]



Максимум валентной зоны находится в  $\Gamma$ -точке, край фундаментального поглощения формируется прямыми переходами ( $\Gamma_1, \Gamma_6 \rightarrow \Gamma_1$ ). Рассчитаны значения ширины валентной зоны ( $E_v = 19.0$  эВ) и зоны запрещенных энергий ( $E_g = 7.0$  эВ). В [227] отмечено, что характерной чертой метода функционала плотности является недооценка ширины зон, кроме того, достаточно локализованный характер  $2p$ -состояний кислорода приводит к неширокой верхней валентной зоне (6.0 эВ). На основании полученной в [227] картины пространственного распределения плотности заряда поставлены под сомнение ранние оценки степени ионности химической связи BeO ( $f_i \approx 0.603$  [122]), которые по мнению авторов [227] являются несколько заниженными. Позже Кохен и Чанг, улучшив структуру псевдопотенциала (в частности, добавив состояния  $d$ -симметрии), предсказали еще более сильную локализацию кислородных орбиталей [146].

Авторами [229, 230] выполнен зонный расчет энергетической структуры BeO методом эмпирического псевдопотенциала с подгонкой фурье-компонентов последнего под экспериментальные спектры оптических констант (рис. 3.3). Оценка величины зон с коррекцией по экспериментальным данным:  $E_g = 10.8$  эВ,  $E_v(2p) = 8.0$  эВ,  $E_v(2s) = 4.1$  эВ.

В [229, 230] сделана попытка проследить генетическую природу энергетических зон путем разложения плоских волн по базису АО в высокосимметричных точках ЗБ. Получено, что верхняя валентная зона формируется из  $2p$ -орбиталей кислорода (70%) и  $2s$ -орбиталей бериллия (30%). Дно зоны проводимости состоит из  $2s$ -орбиталей бе-

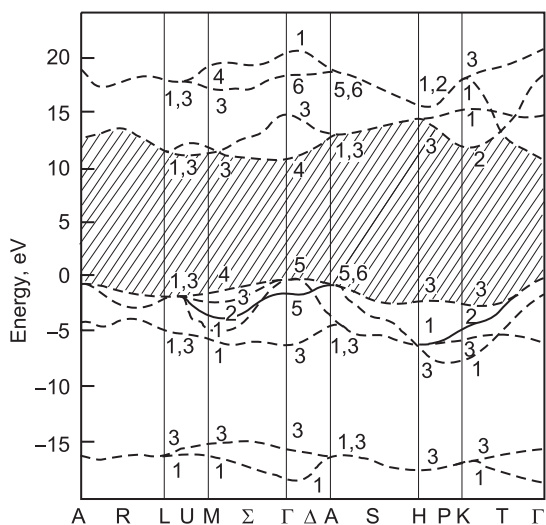


Рис. 3.3. Энергетическая зонная структура BeO [229, 230]

риллия (60 %) и  $3s$ -орбиталей кислорода. Наконец, *Лобачев* с сотрудниками [231] выполнен самосогласованный расчет полной парциальной плотности состояний  $\text{BeO}$  линейаризованным методом *muffin-tin* орбиталей в приближении атомной сферы (ЛМТО ПАС) при равных радиусах ионов, рис. 3.4. Полученная оценка  $E_g = 7.07$  эВ, по мнению авторов [231], может быть занижена использованием приближения локальной плотности и равных радиусов аниона и катиона. В [231] отмечено для некубических оксидов расщепление валентной зоны ( $E_v = 6$  эВ) на две подзоны: узкую верхнюю, со слабой дисперсией  $2p$ -состояний кислорода, и более широкую нижнюю, для которой характерны гибридизация с  $s$ - и  $p$ -состояниями бериллия (вклад катионов 30 %) и сильная зависимость от волнового вектора. Рассчитанная в [231] величина  $E_v$  хорошо согласуется с результатами измерений рентгеноэмиссионных спектров монокристаллов оксида бериллия, выполненных на спектрометре ЭС-2401 в Институте химии уральского отделения АН СССР (рис. 3.4). Дно зоны проводимости в [231] в основном сформировано  $s$ -состояниями металла (вклад анионных  $s$ -состояний  $\sim 15$  %).

Вопрос о парциальном составе зон заполненных и вакантных состояний является принципиальным при рассмотрении некоторых аспектов динамики электронных возбуждений (например, автолокали-

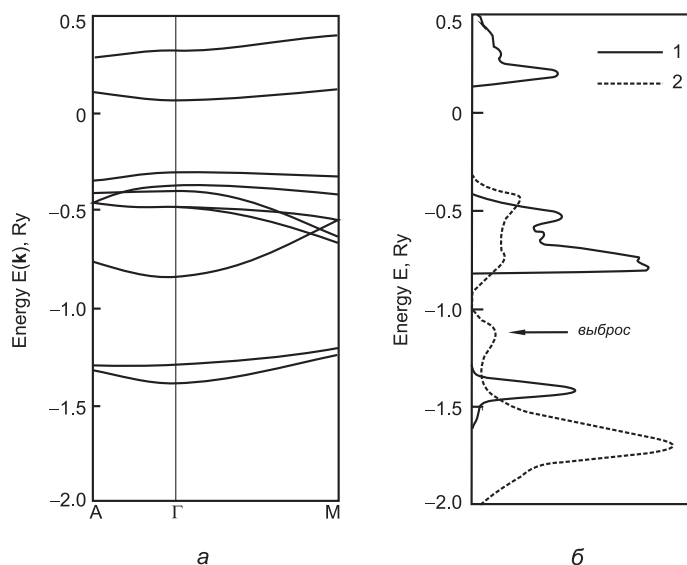


Рис. 3.4. Дисперсионные кривые  $E(\mathbf{k})$  в направлениях высокой симметрии зоны Бриллюэна в  $\text{BeO}$  (а) и рассчитанная полная плотность состояний (1) в сравнении с рентгеновским фотоэмиссионным спектром  $\text{BeO}$  (2) (б) [231]

зации ЭВ), поскольку подвижность последних определяется происхождением и характером дисперсии электронных состояний. Эта проблема для BeO подробно изучалась в рамках кластерных расчетов Лобача с сотрудниками [232–234]. В [232] для расчета электронной энергетической структуры оксида бериллия выбран полуэмпирический метод  $X_\alpha$ -рассеянных волн. При подходе к одноэлектронному спектру кристалла с позиций многократного рассеяния на кластерную модель накладывалось *muffin-tin* приближение. В несамосогласованном варианте рассчитанные МО выбранного кластера  $[\text{BeO}_4]^{6-}$  были объединены в три группы, которые были сопоставлены с состояниями соответствующих зон. Согласно [232], подавляющий вклад в МО потолка валентной зоны (95 %) вносят  $2p$ -состояния кислорода, а дно зоны проводимости в основном (80 %) формируется  $2s$ -состояниями бериллия при незначительном вкладе  $2p$ -состояний кислорода. Оценка параметров зон:  $E_g = 10.29$  эВ,  $E_v = 12.84$  эВ. Самосогласованный вариант расчета в рамках МО ЛКАО ППДП метода для более сложного кластера  $[\text{Be}_2\text{O}_7]^{10-}$  привел в [232] к оценкам  $E_g = 10.44$  эВ,  $E_v = 9.02$  эВ, а расчетный рентгеноэмиссионный спектр хорошо согласуется с экспериментальными результатами [235, 236], рис. 3.5. В [234] электронная энергетическая структура BeO рассчитана методом кристаллического кластера в рамках представления функционала плотности [225, 226]. В локальном приближении к функционалу

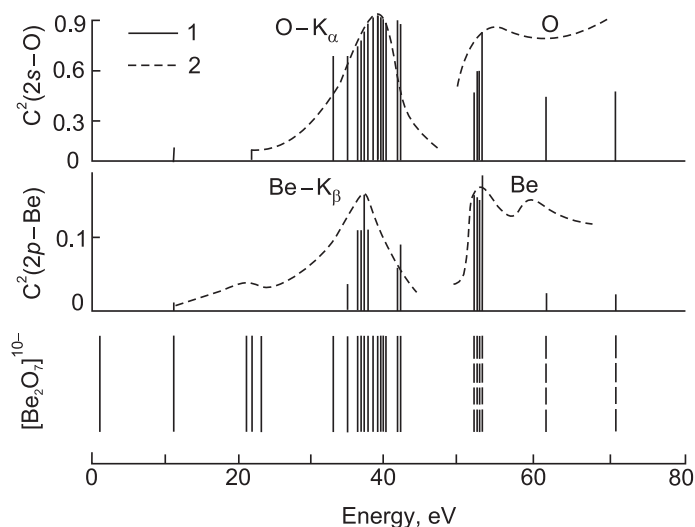


Рис. 3.5. Рассчитанный методом  $X_\alpha$ -рассеянных волн спектр рентгеновской эмиссии [232] (1) в сравнении с экспериментальным рентгеноэмиссионным спектром [235] (2)

плотности одночастичное уравнение Шредингера с самосогласованным потенциалом *maffin-tin* типа, построенном по стандартном для зонных расчетов схеме, решалось в работе [237] с помощью техники многократного рассеяния Джонсона [238]. Выбранные по процедуре [239] радиусы *maffin-tin* сфер ( $r^{\text{MT}}$ ), центрированных на ионах кластера  $[\text{BeO}_4]^{6-}$ , не соответствовали случаю чисто ионной связи:  $r^{\text{MT}}(\text{Be})/r^{\text{MT}}(\text{O}) \approx 0.5$ , – в то время как отношение ионных радиусов  $\text{Be}^{2+}$  и  $\text{O}^{2-}$  составляет 0.25 [240]. Начало координат в кластере связывалось с катионом, а анионы располагались следующим образом: один – на оси третьего порядка (аксиальный), а три других – в плоскости, перпендикулярной этой оси (экваториальные). В табл. 3.1, 3.2 для рассчитанных одноэлектронных состояний приведены диаграмма, генеалогия и распределение электронной плотности в кластере.

Для определения зонных параметров разность энергий самого нижнего вакантного и самого верхнего заполненного состояний сопоставлялась с шириной запрещенной зоны  $E_g$ , а энергетическая ширина верхней группы заполненных состояний – с шириной валентной зоны  $E_v$ . Полученное для BeO значение  $E_g = 11.5$  эВ следует считать несколько завышенным, учитывая известную для данного метода тенденцию к заужению запрещенной зоны при увеличении размеров кластера [241]. В то же время величину  $E_v(2p) = 2.3$  эВ следует рассматривать с точки зрения стремления кластерных расчетов к заужению размеров валентной зоны. Согласно табл. 3.1, в состав валентной зоны BeO входят состояния с различной степенью локализации.

Таблица 3.1

**Диаграмма одноэлектронных состояний и их парциальный состав для кластера  $[\text{BeO}_4]^{6-}$**

Тип МО	Симметрия МО	Энергия МО, эВ	Парциальный состав				Межсферная область
			О (акс)		О (экв)		
			$3s$	$2p$	$3s$	$2p$	
Вакантные МО	$5a_1$	12.75	0.120		0.113	0.017	0.397
	$4a_1$	11.54	0.130		0.065	0.029	0.588
Заполненные МО	$3a_1$	0.01		0.544		0.108	0.124
	$4e$	−0.01		0.060		0.269	0.125
	$a_2$	−1.08		0.308		0.156	0.222
	$3e$	−1.114				0.259	0.222
	$2e$	−1.371		0.191		0.213	0.168
	$2a_1$	−2.03		0.087		0.223	0.232
	$1e$	−2.04		0.235		0.173	0.232
	$1a_1$	−2.30		0.176		0.178	0.265

Кроме того, вклады в большинство состояний валентной зоны от орбиталей, центрированных на экваториальных и аксиальных анионах, различны. Так, более локализованные состояния потолка валентной зоны отделены энергетической щелью  $\sim 1$  эВ от менее локализованных и преимущественно сформированы  $2p$ -орбиталями ионов кислорода разной конфигурации: аксиальной ( $3a_1$ ) или экваториальной ( $4e$ ). Парциальный состав дна зоны проводимости – нижайшие вакантные орбитали

$4a_1$  и  $5a_1$  – существенно отличается от предсказываемого в предыдущих расчетах малым вкладом ( $< 1\%$ ) орбиталей катиона при доминирующей доле  $3s$ -состояний кислорода. Увеличение размеров фрагмента в методе кристаллического кластера не приводит к изменению генетологии состояний валентной зоны [241], однако учет большего числа катионов может перераспределить парциальный состав состояний дна зоны проводимости в пользу  $s$ -орбиталей бериллия. Специфика парциального состава краев зон может привести к некоторым особенностям динамики электронных возбуждений в BeO (гл. 4.).

Мазуренко и др. [242] выполнили расчеты зонной структуры BeO в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) в приближении локальной электронной плотности (LDA) с использованием сразу двух подходов: методом линейаризованных *muffin-tin* орбиталей в приближении ЛМТО-ПАС и методом присоединенных плоских волн (PAW). Результаты обоих расчетов вполне согласуются друг с другом. На рис. 3.6, а показана зонная структура BeO, полученная при помощи приближения LDA в рамках метода ЛМТО-ПАС. Вычисленная оценка  $E_g = 7.23$  эВ является заниженной вследствие использования приближения локальной плотности. На рис. 3.6, б приведены парциальные плотности состояний. Видно, что потолок валентной зоны (ВЗ) в основном формируется  $2p$ -состояниями кислорода, а дно зоны проводимости (ЗП) формируется как состояниями бериллия, так и состояниями кислорода. Этот результат не согласуется с выводами большинства предыдущих теоретических работ, в которых дно ЗП в основном формируется  $2s$ -состояниями бериллия с небольшой примесью  $2s$ - и  $2p$ -состояний кислорода. Анализ самых низкоэнергетических переходов зона–зона был проведен с помощью функций Ванье. Результаты расчета свидетельствуют, что центральная часть функции Ванье (около 40 % электронной плотности) для первой свободной зоны лока-

Таблица 3.2

**Распределение электронной плотности в кластере  $[\text{BeO}_4]^{6-}$  (в единицах заряда электрона)**

Область кластера	Заряд
Be	2.00
O (акс)	8.64
O (экв)	8.63
Межсферная область	5.40

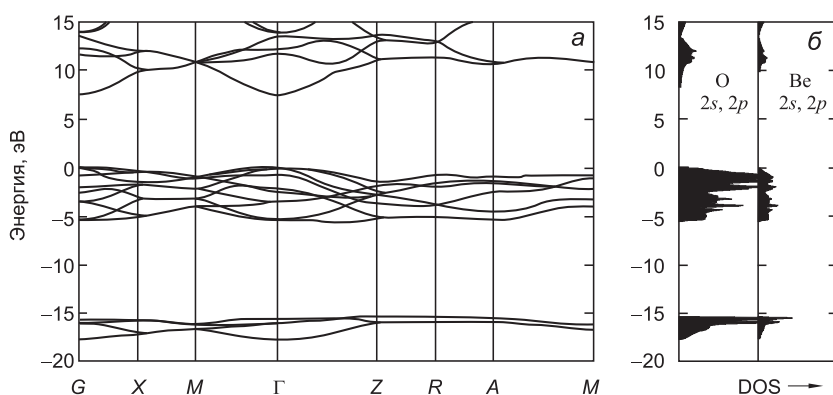


Рис. 3.6. Зонная структура BeO, полученная при помощи приближения локальной плотности (а) и парциальные плотности состояний атомов Be и O (б) [242]

лизована на анионах и линейных комбинациях состояний кислорода и бериллия, тогда как выше 15 эВ в ЗП полностью делокализована вторая подзона (на рис. 3.6, б не показано).

#### 3.2. Элементарные электронные возбуждения

Одним из информативных методов физики твердого тела является изучение отклика материала на возбуждение светом. Спектральный состав и интенсивность поглощенного и отраженного света несут информацию о структуре энергетических уровней кристалла. Для полупроводников и диэлектриков спектры поглощения содержат области, связанные с решеточными и электронными возбуждениями, разделенные областью прозрачности. При переходе от полупроводниковых кристаллов (ковалентная химическая связь) к диэлектрическим (ионная связь), как правило, увеличивается ширина зон запрещенных энергий, уменьшается диэлектрическая постоянная, усиливается электрон-фононное взаимодействие. Известно, что с увеличением степени ионности кристалла среди различных проявлений электронных возбуждений все большую роль начинают играть экситонные состояния. Увеличение силы осциллятора экситона связано с уменьшением его радиуса, который определяется диэлектрической постоянной кристалла и эффективной массой носителей заряда. В ионных кристаллах, как правило, валентные электроны хорошо локализованы около одного типа ионов, что приводит к созданию узких валентных зон с большой эффективной массой дырок и, как следствие, к увеличению массы экситонов. Электронно-дырочное взаимодействие приводит не только к появлению в спектре поглощения (и отражения) резких

экситонных линий, но и в значительной мере влияет на интенсивность самых низкоэнергетических межзонных переходов [243].

В силу присущего полупроводникам и диэлектрикам энергетического строения экспериментально *просканировать* электронные состояния валентной зоны и зоны проводимости можно светом видимого, УФ- и ВУФ-диапазонов. Если при энергии кванта возбуждающего света порядка ширины запрещенной зоны кристалла поведение ЭВ определяется преимущественно парными электронно-дырочными взаимодействиями, то при дальнейшем увеличении этой энергии появляются условия для возникновения ансамбля взаимодействующих частиц (плазменные колебания валентных электронов). Подобные проявления ЭВ легко наблюдаются по резонансным потерям энергии пучка электронов при прохождении последнего через тонкий слой материала. Распределение плотности электронных состояний валентной зоны определяет энергетический спектр электронов, вышедших из кристалла при возбуждении фотонным излучением мягкого рентгеновского диапазона (100–150 эВ). Экспериментальный анализ более глубоко лежащих оболочек возможен лишь при использовании возбуждающих квантов более жесткого рентгеновского диапазона.

#### 3.2.1. Край фундаментального поглощения BeO

Изучение края фундаментального поглощения (ФП) оксида бериллия сопряжено с трудностями принципиального характера. Дело в том, что край ФП BeO приходится на область энергии 5–11 эВ, в которой стандартные источники ВУФ-излучения (отпаянные водородные (дейтериевые) или инертно-газовые лампы) имеют резко линейчатый спектр. Поэтому проведение корректного эксперимента с их использованием требует создания технически сложных вакуумных двухлучевых оптических схем сравнения опорного и прошедшего через материал света. Непрерывный континуум излучения в требуемой области спектра могут обеспечить проточные инертно-газовые лампы [244], но их применение несовместимо с требованиями высокого вакуума и приводит к преждевременному выходу из строя дифракционных решеток и элементов оптических трактов. Если же ставить задачу одновременного изучения области фундаментального поглощения выше края ФП ( $E > 11$  эВ), то в этом диапазоне спектра вообще нет прозрачных оптических материалов и, наряду с требованиями непрерывности спектра источника возбуждения, возникает задача размещения источника, дифракционных элементов и образца в едином объеме, предполагающая высокую степень вакуума. Преодолеть отмеченные трудности можно, лишь используя уникальный универсальный источ-

ник возбуждения с широким непрерывным спектром – синхротронный накопитель. Синхротронное излучение (СИ) из накопительных колец, испускаемое легкими заряженными частицами (электронами, позитронами), движущимися по круговым орбитам, характеризуется [245]:

- высокой интенсивностью и непрерывным спектром в ВУФ- и рентгеновской областях спектра;
- высокой степенью линейной поляризации в плоскости орбиты электронов;
- малой угловой расходимостью (1 мрад);
- возможностью получения сверхкоротких (до 100 пс) мощных импульсов;
- высоким вакуумом в источнике;
- возможностью эффективной модуляции излучения с целью повышения интенсивности СИ в какой-либо области спектра.

Вероятно, указанными трудностями и объясняется слабая изученность края ФП в ВеО.

Одну из первых попыток проанализировать край ФП в спектрах оптического поглощения монокристалла оксида бериллия предприняли в 1973 г. Петерсон и Палма [246]. Ими установлено, что при 300 К существенное падение пропускания образца наблюдается уже при 8.1 эВ (50%), а к 9.4 эВ проходит менее 10 % падающего света, рис. 3.7, *а*. В исследованном спектральном диапазоне изменение пропускания света образцом подчинялось экспоненциальному закону. Поскольку к моменту проведения эксперимента величина зоны запрещенных состояний теоретически оценивалась лишь Ван-Вехтеном [128]

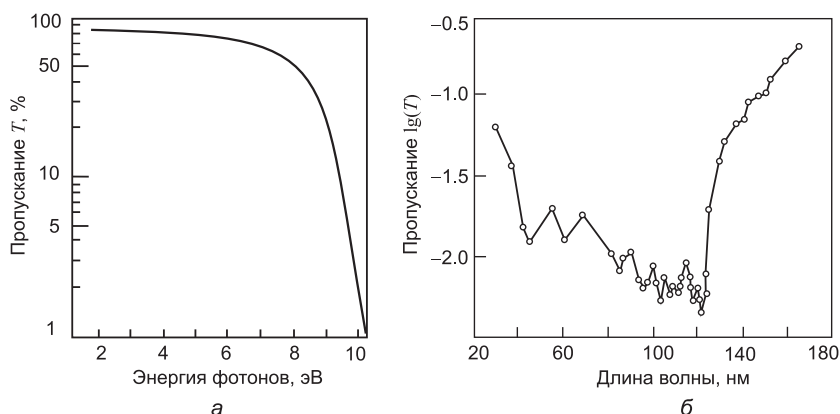


Рис. 3.7. Спектры оптического пропускания оксида бериллия: *а* – монокристалл (толщина 1 мм,  $T = 300$  К [246]); *б* – поликристаллические пленки (толщина 100–500 мкм,  $T = 300$  К [247])



( $E_g = 13.9$  эВ), то авторы [246] не сделали однозначного вывода о фундаментальном характере поглощения в области 9 эВ, высказав альтернативную гипотезу о возможной роли адсорбированного на поверхности кислорода в формировании наблюдаемого спектра. Позже Сорокин и Бланк [247] в спектрах поглощения поликристаллических пленок оксида бериллия обнаружили пики 10.2 и 10.5 эВ наряду со структурой в области больших энергий (11.5, 12.0, 12.8, 14.1 и 28.0 эВ) (рис. 3.7, б) и, рассчитав оптические константы, оценили ширину зоны запрещенных состояний  $E_g = 10.7$  эВ.

В [248] спектры поглощения монокристаллических пластинок BeO (толщина 100–500 мкм) измерены с использованием синхротронного излучения на автоматизированной станции ВУФ-спектроскопии накопителя ВЭПП-2М (ИЯФ, Новосибирск) в области предполагаемого края ФП при температурах от 80 до 300 К. Было установлено, что отечественные кристаллы [74] обладают достаточно высокой оптической прозрачностью ( $k < 10 \text{ см}^{-1}$  при  $T = 300 \text{ К}$ ) вплоть до энергии 10.2 эВ (рис. 3.8), выше которой наблюдается резкий рост поглощения. В ориентированных кристаллах наблюдается сдвиг края ФП в корот-

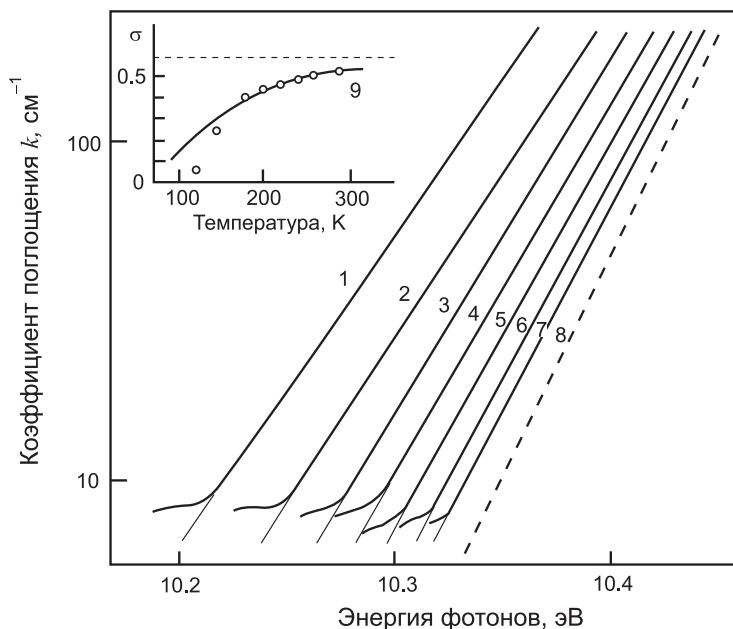


Рис. 3.8. Температурное поведение края фундаментального поглощения кристаллов BeO в ориентации  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  при температуре: 1–300, 2–260, 3–240, 4–220, 5–200, 6–180, 7–150, 8–80 К. Экспериментальная зависимость (пунктир) в сравнении с расчетной кривой ( $\sigma = 0.6$ ) [248]

коволновую область на 45 мэВ для  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  по сравнению с  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ . Изучение температурного поведения длинноволнового края поглощения ВеО показало, что в температурном диапазоне 150–300 К оно вполне адекватно описывается правилом Урбаха [249, 250]:

$$k(E, T) = k_0 \exp \left( \sigma \frac{E - E_0}{k_B T} \right); \quad (3.1)$$

$$\sigma(T) = \sigma_0 \frac{2 k_B T}{E_{\text{ef}}} \text{th} \left( \frac{E_{\text{ef}}}{2 k_B T} \right). \quad (3.2)$$

Здесь  $k$  – коэффициент поглощения;  $E$  – энергия фотонов;  $T$  – абсолютная температура;  $k_B$  – постоянная Больцмана; параметр  $\sigma(T)$  сложным образом зависит от температуры;  $k_0$ ,  $E_0$ ,  $\sigma_0$ ,  $E_{\text{ef}}$  – константы, численные значения которых определяются свойствами конкретного материала:  $E_0$ , как правило, очень близка к положению максимума полосы экситонного поглощения,  $E_{\text{ef}}$  соответствует эффективной энергии фононов, взаимодействующих с электронными возбуждениями на длинноволновом крае ФП. Численные значения параметров для кристаллов оксида бериллия с  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  были определены в [248]:  $k_0 = 8.1 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ ,  $E_0 = 10.65 \pm 0.05 \text{ эВ}$ ,  $\sigma_0 = 0.6$ ,  $E_{\text{ef}} = 38 \text{ мэВ}$ . Урбаховское поведение длинноволнового края поглощения может быть обусловлено созданием экситонов, отдельных электронно-дырочных пар и околопримесных электронных возбуждений [249]. Низкий фоновый уровень примесей исследованных кристаллов и значительная полученная величина  $k_0$  свидетельствуют о том, что в ВеО при  $E > 10.2 \text{ эВ}$  начинается фундаментальное поглощение.

В большом числе полупроводниковых и ионных кристаллов наблюдается урбаховское поведение края ФП [249], на причины которого нет до сих пор единой точки зрения. Поскольку для ВеО характерен смешанный (ионно-ковалентный) тип химической связи, то при дальнейшем анализе целесообразно рассмотреть подходы, удовлетворительно моделирующие поведение края ФП как в полупроводниковых (ковалентная связь), так и в ионных кристаллах. Применение механизма переменных электрических микрополей Доу–Редфилда [251], рассматривающего ионизацию экситонов на краю ФП и удовлетворительно *работающего* в полупроводниках, дает для ВеО некорректные значения параметров экситона.

Более корректные результаты получаются в модели Тоезавы [252], которая широко используется для ионных кристаллов и базируется на *моментальной локализации* экситонов, являющейся следствием большей силы осциллятора электронного перехода. Одно- и многофононные процессы учитываются в адиабатическом приближении.

В рамках предложенной модели Тоезавы [252] эффективный гамильтониан экситонов имеет вид:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{ex}} = \sum_{ij} \langle i | M_{ij} | j \rangle + \sum_j \langle j | V_j | j \rangle, \quad (3.3)$$

здесь  $|j\rangle$  – волновая функция экситона, локализованного на  $j$ -м узле;  $M_{ij}$  – интеграл переноса, определяющий ширину экситонной зоны;  $V_j$  – оператор взаимодействия экситона с акустическими фононами. Подобным гамильтонианом при наложении более жестких граничных условий описывается автолокализованный экситон. В [252, 253] сформулированы критерии образования экситонов, локализующихся на краю ФП:

$$\sigma_0 = \frac{\eta B}{S} < 1, \quad (3.4)$$

здесь  $B$  – полуширина экситонной зоны;  $S$  – энергия локализации экситона;  $\eta = 0.9\text{--}1.5$  для различных модификаций модели и практически не зависит от температуры. Соотношение  $B/S$  характеризует степень экситон-фононного взаимодействия (чем меньше величина отношения, тем сильнее взаимодействие). Для оксида бериллия  $B/S < 1$  во всем возможном диапазоне изменения. Отметим, что наиболее надежно экспериментально найденная величина  $E_{\text{ef}}$  совпадает с энергией минимального  $LO$ -фонона в  $\text{BeO}$ . В рамках подхода [252] это означает, что экситоны на краю ФП более эффективно взаимодействуют с оптическими фононами, и в этом случае параметры правила Урбаха связаны с характеристиками кристалла следующим образом:

$$\frac{k_B T}{\sigma} = \left( \frac{m_e}{\mu} E_0 r_B \right)^3 \frac{9 \pi E_{\text{ef}}}{\varepsilon^* V_0} \text{cth} \left( \frac{E_{\text{ef}}}{2 k_B T} \right), \quad (3.5)$$

здесь  $r_B = 52.9$  пм – радиус Бора для атома водорода;  $V_0$  – объем элементарной ячейки;  $\mu$  – приведенная масса экситона;  $\varepsilon^*$  – приведенная величина:  $1/\varepsilon^* = 1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon_0$ .

Используя (3.4), для кристалла с  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  получаем приведенную массу экситона  $\mu = 0.52 m_e$ . С другой стороны, большинство теоретических расчетов дают  $s$ -характер дна зоны проводимости  $\text{BeO}$  [146, 227, 229–231], что указывает на небольшую эффективную массу зонных электронов. Полагая  $m_e^* \approx 0.5 m_e$ , эффективная масса дырки будет  $m_h^* > 10 m_e$ . Такая ситуация характерна для ионных кристаллов. Для сравнения параметры Урбаха в подходе [252] для разных классов ионных кристаллов приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Параметры правила Урбаха в ионных кристаллах

№ пп	Кристалл	$\sigma_0$	$E_{ef}$ , мэВ	$E_0$ , эВ	$E_{n=1}$ , эВ	$k_0$ , см <sup>-1</sup>	Источник
1	KCl	0.78	14.7 (LA)	7.83	7.78	$1.3 \times 10^{10}$	[249]
2	KBr	0.79	—	6.76	6.76	$2.4 \times 10^6$	[249]
3	KI	0.82	20.1	5.89	5.89	$2 \times 10^9$	[249]
4	NaCl	0.76	10.0 (LA)	8.03	7.97	$1.2 \times 10^{10}$	[249]
5	AgCl	0.82	—	3.33	—	—	[252]
6	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.50	30.8 (LA)	9.05	9.26	$10^{4.8}$	[254]
7	YAlO <sub>3</sub>	0.48	32.5 (LA)	8.02	—	$5.27 \times 10^5$	[255]
9	$\alpha$ -SiO <sub>2</sub>	0.63	46.0 (LO)	9.10	10.40	$10^{6.8}$	[256]
10	BeO	0.60	38.0 (LO)	10.65	10.40	$4.8 \times 10^4$	[248]

Отклонение поведения края ФП от правила Урбаха при  $T < 150$  К может быть связано, например с непрямыми переходами или переходами с уничтожением фононов. Конечная вероятность таких переходов может быть обусловлена, в частности, малой дисперсией потолка валентной зоны в некоторых направлениях зоны Бриллюэна.

### 3.2.2. Экситоны в кристаллах BeO

Для полупроводниковых кристаллов характерны экситоны с малой (по сравнению с величиной зоны запрещенных состояний) энергией связи и большим (несколько постоянных решетки) радиусом. Такая ситуация адекватно описывается моделью Ванье [257], где экситон рассматривается связанным состоянием электрона и дырки, чье кулоновское взаимодействие экранируется остальными зарядами решетки. Влияние последних учитывается введением макроскопической диэлектрической проницаемости, а периодичность создаваемого ими потенциала может быть учтена с помощью эффективных масс электрона  $m_e^*$  и дырки  $m_h^*$ . В случае прямого экситона, когда волновые векторы электрона и дырки находятся в одной и той же точке зоны Бриллюэна, энергия связи экситона  $R_{ex}$ , его приведенная масса  $\mu$  и радиус  $a_n$  определяются как:

$$R_{ex} = (E_g - E_n) n^2; \quad (3.6)$$

$$\mu = \frac{2 R_{ex} \hbar^2 \varepsilon^2}{e^4}; \quad (3.7)$$

$$a_n = \frac{\hbar^2 \varepsilon n^2}{\mu e^2}; \quad (3.8)$$

здесь  $E_n$  – энергия водородоподобного состояния экситона с индексом  $n$ , отсчитываемая от нижнего края запрещенной зоны (потолка верхней валентной зоны);  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость кристалла;  $\mu$  – приведенная масса экситона:

$$\mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}.$$

В этом случае экситонное поглощение дает водородоподобный спектр. Такие спектры впервые наблюдали Гросс и Хайяши [258, 259] для  $\text{Cu}_2\text{O}$  и Никитин [260, 261] для галогенидов тяжелых металлов. Часто такой моделью можно удовлетворительно описать и линии экситонной серии с малыми  $n$  (до 3) в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК).

В альтернативном случае, при большой энергии связи экситона (характерной для молекулярных кристаллов), общепризнана модель Френкеля [262], рассматривающая экситон как возбужденное состояние атома (молекулы) и не *учитывающая* его внутреннюю структуру. Подход Френкеля обобщен Слэтером, Шокли [263] и Оверхаузером [264] на характерный для ионных диэлектриков случай, когда электрон и дырка расположены на соседних атомах (т.н. состояние с переносом заряда). В таком подходе хорошо интерпретируются положение и форма *старших* членов экситонных серий в ЩГК.

Существенное влияние на форму спектров экситонного отражения и поглощения оказывают спин-орбитальное взаимодействие и низкая симметрия кристаллического потенциала, снимающие вырождение экситонных состояний. Последнее приводит к появлению дублетов экситонных серий, а также к ориентационной зависимости спектров при возбуждении кристалла поляризованным светом.

В настоящее время достаточно хорошо изучены экситонные спектры отражения ЩГК и полупроводников. Для кристаллов, имеющих промежуточный тип химической связи, экситонные проявления в оптических спектрах изучены явно недостаточно. С этой точки зрения несимметричный оксид бериллия, обладающий хорошим экситонным отражением, является модельным объектом.

Спектр отражения оксида бериллия был впервые получен Лохом еще в 1964 г. [92]. Однако подробный анализ этого спектра, включающий учет ориентации кристалла, расчет оптических констант по дисперсионным соотношениям *Крамерса–Кронига* и обсуждение специфики поведения электронных возбуждений, приводящей к наблюдаемой структуре спектров, выполнен *Лохом* с соавторами несколько позже [265]. Резкая температурно-зависимая структура на краю ФП в спектрах отражения  $\text{BeO}$  (пики 10.455 и 10.585 эВ при 77 К для

**E**  $\perp$  **C**, рис. 3.9) приписана созданию экситонов и проанализирована как в модели Ванье (получены значения  $R_{\text{ex}} = 0.17$  эВ,  $a_1 = 2.5$  нм и  $E_g = 10.63$  эВ), так и с позиции образования экситон-фоонного комплекса. В [265] отмечено, что поскольку число наблюдаемых пиков экситонного отражения мало (рис. 3.9), то к оценке параметров экситона по модели Ванье следует относиться весьма критически. В то же время второй экситонный пик 10.585 эВ имеет слишком большую интенсивность и неправильную форму, чтобы быть *LO*-спутником основного пика отражения. Один из двух исследованных в [265] образцов был неизвестной ориентации, и поэтому замеченная ориентационная зависимость спектров отражения авторами не обсуждалась.

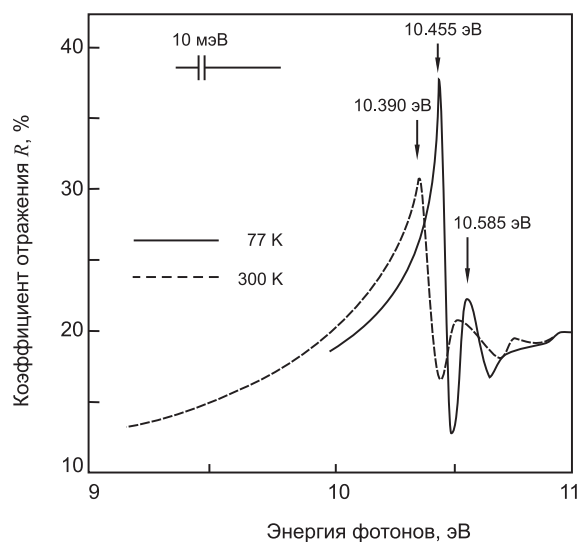


Рис. 3.9. Спектры отражения кристалла BeO ( $T = 77$  K) в ориентации **E**  $\perp$  **C** [265]

В [266] спектры отражения ориентированных кристаллов BeO впервые измерены с использованием синхротронного излучения (рис. 3.10), однако смещения пиков экситонной структуры в зависимости от ориентации кристалла не отмечено. В этой же работе изучалась структура спектров отражения при нагреве до 400 K. Главный пик экситонного отражения при 400 K имеет максимум 10.25 эВ (**E**  $\perp$  **C**), в то время как второй пик уже не наблюдается. Спектр отражения синхротронного излучения неориентированного кристалла BeO при 300 K анализировали также в работе [230] (рис. 3.10). Наконец, в [247] рассчитали спектры оптических постоянных из спектра поглощения поликристаллических пленок BeO при 300 K, где максимумы экситонной структуры имели место при 10.2 и 10.5 эВ.

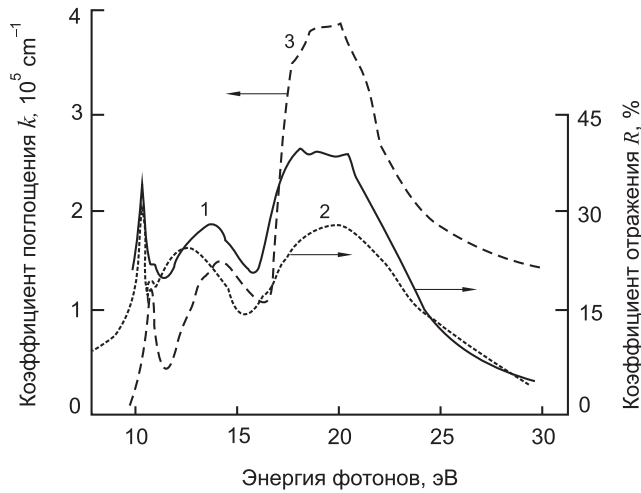


Рис. 3.10. Спектры отражения кристалла BeO при  $T = 300$  К (без указания ориентации), измеренные в [230] (1) и [266] (2) с использованием синхротронного излучения. Спектр поглощения BeO, рассчитанный по данным [230] (3)

В работах [248, 267] обобщены результаты многократных измерений спектров отражения ориентированных кристаллов оксида бериллия высокого качества с использованием синхротронного излучения. Можно выделить три характерные области дисперсии коэффициента отражения (10.2–10.6, 10.6–15 и 17–30 эВ), рис. 3.11. Энергетические положения особенностей этих спектров в зависимости от температуры

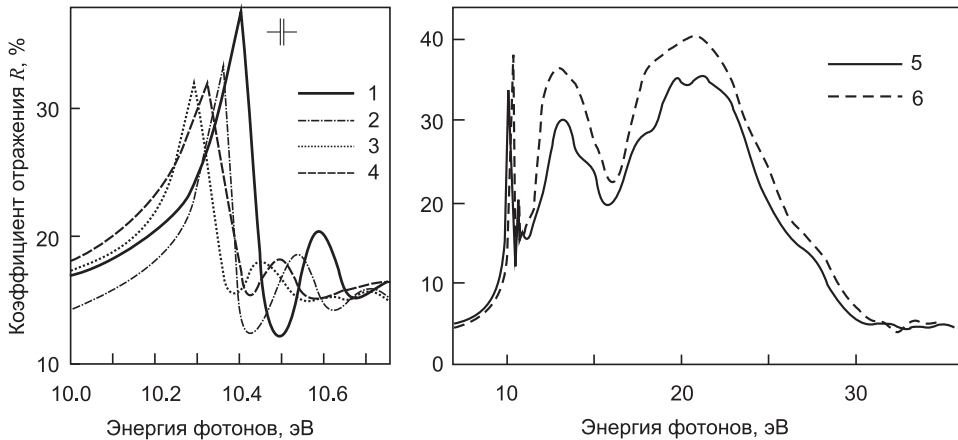


Рис. 3.11. Спектры отражения кристаллов BeO, измеренные с использованием синхротронного излучения при  $T = 80$  (1, 2, 5, 6) и  $300$  К (3, 4) в ориентациях:  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  (1, 4, 6) и  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$  (2, 3, 5) [248, 267]

Таблица 3.4

Энергетическое положение особенностей в спектрах отражения BeO, эВ

Ориентация исследуемой грани кристалла	Температура, К		Погрешность измерения
	80	300	
<b>C ⊥ E</b>	10.400	10.320	± 0.005
	10.580	10.480	
	10.755	10.760	
	11.200	11.200	± 0.01
	12.050	12.000	
	12.900	12.850	
	13.850	13.850	
	15.100	15.100	
	17.950	17.900	
	20.750	20.750	
	24.500	24.500	
	27.650	27.650	
	33.000	33.000	
<b>C ∥ E</b>	10.360	10.295	± 0.005
	10.535	10.445	
	10.680	10.680	
	11.800	11.800	± 0.01
	13.100	13.100	
	14.650	14.650	
	17.450	17.450	
	19.750	19.700	
	21.050	21.050	
	22.600	22.600	
	27.400	27.400	

и ориентации кристалла приведены в табл. 3.4. Спектры рассчитанных оптических постоянных ( $n$ ,  $k$ ,  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ) в основном сохраняют набор особенностей, указанных в табл. 3.4 (рис. 3.12).

Полученные интенсивные, резко выраженные пики в спектрах отражения (10.2–10.6 эВ) с учетом данных зонных расчетов BeO [227, 229–231] свидетельствуют в пользу предположения, высказанного еще Лохом в [265] о том, что в этой области наблюдается создание *прямых* экситонов в  $\Gamma$ -точке ЗБ. Положение максимумов экситонного отражения, более интенсивных при 80 К, чем при 300 К, зависит от ориентации исследуемой грани кристалла (рис. 3.11, табл. 3.4). Основной пик ассиметричен и имеет длинноволновый *хвост*, более выраженный при



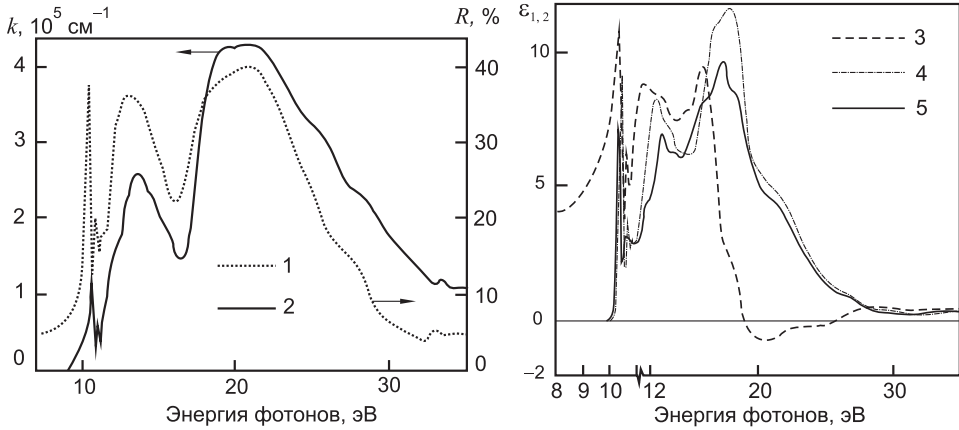


Рис. 3.12. Спектр отражения скола кристалла BeO ( $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ ), измеренный при  $T=80 \text{ K}$  (1). Расчетные спектры оптических функций BeO: поглощения (2),  $\epsilon_1$  (3),  $\epsilon_2$  для  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  (4) и  $\epsilon_2$  для  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$  (5) [248]

низкой температуре и обуславливающий значительную полуширину пика (200 мэВ при 80 K). Энергетическое расщепление между первым и вторым максимумом при 80 K равно 180 мэВ ( $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ ) и 175 мэВ ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ ). Температурный сдвиг экситонных пиков характеризуется коэффициентами:  $-3.6 \times 10^{-4}$  для первого пика и  $-4.5 \times 10^{-4}$  эВ/К для второго пика при ориентации кристалла  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ . Для другой ориентации кристалла ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ ) эти коэффициенты составляют  $-2.9 \times 10^{-4}$  и  $-4.1 \times 10^{-4}$  эВ/К, соответственно.

Характер экситонных переходов определяется симметрией кристалла и парциальным составом потолка валентной зоны и дна зоны проводимости. Согласно большинству теоретических расчетов [227, 229–231], дно зоны проводимости BeO в  $\Gamma$ -точке ЗБ формируется состояниями  $s$ -типа. Структура потолка валентной зоны вюрцитных кристаллов при  $\mathbf{k}=0$  теоретически рассмотрена в [268] с учетом двух молекул в элементарной ячейке, анизотропии константы спин-орбитального расщепления и перемешивания различных состояний. Верхний уровень валентной зоны ( $\mathbf{k}=0$ , уровень  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_6$ ) сформирован  $2p$ -орбиталями кислорода и является трехкратно вырожденным (случайное вырождение). В отличие от кубических ионных кристаллов расщепление в кристаллическом поле гексагонального кристалла определяется двумя параметрами: спин-орбитальным взаимодействием и анизотропией кристаллического потенциала. Возможные варианты генезиса валентной зоны вюрцитных кристаллов в центре ЗБ, согласно [96], приведены на рис. 3.13. Потолок валентной зоны расщеплен анизотропным кристаллическим полем на невырожденный ( $\Gamma_1$ ) и дважды вырожденный

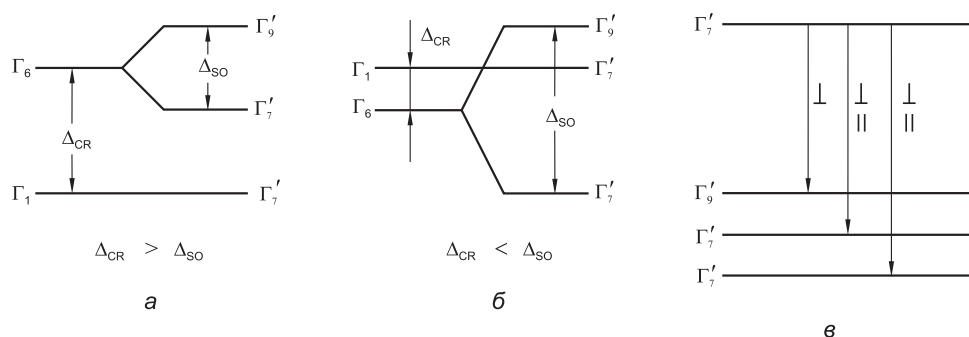


Рис. 3.13. Генезис валентных зон вюрцитных кристаллов (а, б) и поляризация оптических переходов (в) [96]

( $\Gamma_6$ ) уровни. Как правило, в вюрцитных кристаллах уровень  $\Gamma_6$  находится выше по энергии, чем  $\Gamma_1$  [96]. Без учета обменных эффектов из теории групп следует, что переходы в  $s$ -состояние соответствующих экситонных серий должны быть поляризованы. Так, переходы  $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_1$  активны при  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ , а  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$  при  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ . Учет спин-орбитального взаимодействия приводит к снятию вырождения  $\Gamma_6$  уровня, при этом переходы  $\Gamma'_9 \rightarrow \Gamma'_7$  активны при  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ , а  $\Gamma'_7 \rightarrow \Gamma'_7$  при обеих поляризациях, рис. 3.13. Ожидаемую для BeO величину спин-орбитального расщепления можно приблизительно оценить, используя значения подобного параметра в ряду родственных бинарных оксидов металлов II группы. Можно заметить, что спин-орбитальное расщепление существенно уменьшается от 73 мэВ (SrO) до 22 мэВ (MgO) с повышением плотности упаковки кислородной подрешетки [96]. Несколько большее значение  $\Delta_{SO} = 25 \pm 3$  мэВ было получено для MgO в работе [269]. Это значение вполне сопоставимо с теоретически предсказанным в [270] значением спин-орбитального расщепления свободного  $O^-$  иона.

По-видимому, при увеличении плотности упаковки анионной подрешетки следует ожидать *сглаживания* суммарного кристаллического потенциала и снижения величины спин-орбитального расщепления. Поэтому величина спин-орбитального расщепления в BeO, обладающего более плотной, чем MgO, упаковкой кислорода, скорее всего не должна превышать 22 мэВ. В частности, для структурного аналога BeO — оксида цинка — в [271] получено  $\Delta_{SO} = 9$  мэВ и  $\Delta_{CR} = 41$  мэВ. Применяв метод синхротронной ВУФ-спектроскопии, Циммерер и Фельдбах экспериментально изучили низкотемпературные ( $T = 10$  К) экситонные спектры монокристаллов BeO [272]. Их результаты, во-первых, подтвердили наши наблюдения эквидистантной экситонной структуры BeO, период которой примерно совпадает с  $\hbar\omega_{LO}$ , а во-вторых, для ориентации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$  кристалла BeO они

экспериментально зафиксировали расщепление ( $\Delta = 29$  мэВ) основного экситонного максимума. Полученные экспериментальные данные дают основания полагать, что это расщепление обусловлено спин-орбитальным взаимодействием. Для ВеО расщепление потолка валентной зоны кристаллическим полем можно оценить по разности энергий основных максимумов экситонного отражения ориентированных кристаллов

$$\Delta_{\text{cr}} = E_{\text{max}}(\perp \mathbf{C}) - E_{\text{max}}(\parallel \mathbf{C}).$$

Ее величина составляет  $\Delta_{\text{cr}} = 40$  мэВ, рис. 3.11. Отметим, что более высокоэнергетичный переход (10.4 эВ при  $T = 80$  К) имеет место при  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ , что говорит о вероятной инверсии  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_6$  уровней в ВеО по сравнению с традиционным их расположением в вюрцитных кристаллах. Такая инверсия может быть обусловлена сильными обменными эффектами подуровней кислородной валентной зоны. Лобач в [237] проанализировал известный и для кубических бинарных оксидов факт инверсного (в данном случае по сравнению с ЦГК) расположения  $\Gamma_6$  ( $j = 1/2$ ) и  $\Gamma_1$  ( $j = 3/2$ ) валентных зон и предположил, что наблюдаемое явление можно объяснить наличием характерного для щелочно-земельных оксидов (ЩЗО) потенциального барьера в эффективном потенциале аниона, являющегося следствием делокализации в междоузельное пространство одного из *кислородных* электронов. Отметим, что частичное инверсное перемешивание уровней ранее наблюдали и в вюрцитном ZnO [271].

В области края ФП, при незначительном перекрытии экситонных и межзонных переходов, полосы экситонного поглощения являются в значительной мере изолированными и в случае сильного экситон-фононного взаимодействия имеют гауссов контур [273]:

$$\varepsilon_2 = \frac{A_0 f}{D_0 \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{2(E - E_0)^2}{D_0^2}\right); \quad D_0 = \frac{H}{2\sqrt{2} \ln(2)}, \quad (3.9)$$

где  $A_0$  – интенсивность;  $H$  – полуширина полосы,  $E_0$  – энергетическое положение максимума полосы;  $f$  – сила осциллятора перехода. Это позволяет аппроксимировать экситонные полосы гауссовыми кривыми и разделить их, рис. 3.14. При почти одинаковой полуширине обоих экситонных пиков ( $H = 75$  мэВ) получаются значения сил осцилляторов  $f_1 = 0.036$  и  $f_2 = 0.013$  на молекулу. Вычитая выделенные экситонные полосы из спектра  $\varepsilon_2$  (рис. 3.14), можно определить границу области межзонных переходов:  $E_g = 10.61$  эВ ( $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ ) и  $E_g = 10.575$  эВ ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ ). Отметим, что наблюдаемый на рис. 3.14

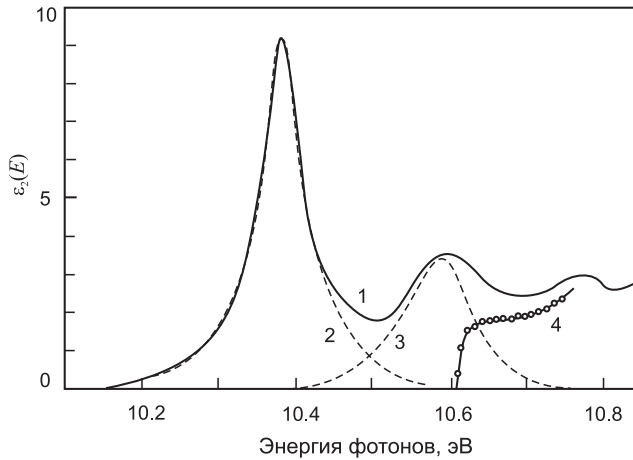


Рис. 3.14. Функция  $\varepsilon_2$  (1), рассчитанная из экспериментального спектра отражения кристалла BeO ( $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ ,  $T = 80$  К). Аппроксимация низкоэнергетической части функции (1) двумя гауссианами (2, 3). Кривая (4) получена как разность кривых (1)–(2)–(3) [33]

профиль кривой начала межзонных переходов характерен для случая дипольно-разрешенных переходов [96], что еще раз подтверждает правильность вывода о прямом характере края ФП в BeO. Интерпретация наблюдаемых пиков отражения BeO в рамках водородоподобной модели Ванье–Мотта с учетом найденной величины  $E_g$  позволяет оценить параметры экситона:

$$\begin{aligned} R_{\text{ex}} &= 120 \text{ мЭВ}; \quad m^* = 0.55 m_e; \quad a_1 = 704 \text{ пм}; \quad (\mathbf{E} \perp \mathbf{C}); \\ R_{\text{ex}} &= 140 \text{ мЭВ}; \quad m^* = 0.51 m_e; \quad a_1 = 760 \text{ пм}; \quad (\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}). \end{aligned}$$

Таким образом, радиус рождающихся в BeO экситонов не превышает трех постоянных решетки. Значительная величина  $R_{\text{ex}}$  может привести к некоторому искажению зависимости  $E \sim 1/n^2$  и нарушить соотношение интенсивностей полос поглощения. Вероятность оптического поглощения с рождением экситонов для дипольно-разрешенных переходов пропорциональна величине  $1/(\pi a_1^3 n^3)$  и отлична от нуля лишь для  $s$ -состояний экситонов. В связи с этим соотношение площадей пиков первого и второго членов серий должно быть 8:1, в то время как наблюдаемое — 4:1. Кроме того, некоторый вклад в наблюдаемое соотношение интенсивностей могут внести дипольно-запрещенные переходы в  $p$ -состояние экситона, величина которых пропорциональна  $(n^2 - 1)/(\pi a_1^5 n^5)$ . Тем не менее модель Ванье–Мотта предсказывает для энергии ионизации второго члена экситонной серии значение  $E_{i2} = 30$  мЭВ, которое согласуется с экспериментальным. Автор [265]

Таблица 3.5

## Характеристики электронных возбуждений в некоторых кристаллах

Объект	$E_g$ , эВ	$E_{ex}$ , эВ	$H_{ex}$ , эВ	$R_{ex}$ , эВ	$\mu_{ex}$ , $m_e$	$a_1$ , Å	$a_2$ , Å	$E_p$ , эВ	$H_p$ , эВ	Ссыл- ка
KI	6.31	5.85	0.008	0.36	0.21	7.1	28.4	12.5	2.5	[274]
MgO	7.77	7.70	0.020	0.08	0.23	15.0	60.0	22.2	4.8	[269]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.50	9.25	0.060	0.10	—	—	—	26.0	—	[275]
BeO	10.63	10.40	0.070	0.12	0.51	7.6	29.4	24.5	5.1	[248]

Примечание.  $E_g$  – ширина запрещенной зоны; индексы ex и p маркируют экситоны и плазмоны;  $E_{ex}$ ,  $E_p$  – энергетическое положение максимума поглощения;  $H_{ex}$ ,  $H_p$  – полуширина полосы поглощения;  $R_{ex}$  – энергия связи;  $\mu_{ex}$  – приведенная масса;  $a_n$  – радиус экситона ( $n = 1$  и  $2$ ).

не наблюдал коротковолновый экситонный максимум отражения уже при 400 К, что позволяет оценить  $E_{i2} \sim k_B T = 34$  мэВ.

Большая полуширина и малое количество максимумов экситонного отражения в определенной мере характерны и для других бинарных оксидов (табл. 3.5). Типичные для таких кристаллов значения энергий связи экситонов занимают промежуточное положение между сильно связанными экситонами в ионных ЩГК ( $R_{ex} \approx 0.3$ – $1.0$  эВ) и слабо связанными экситонами в ковалентных полупроводниках ( $R_{ex} \approx 0.01$ – $0.05$  эВ). В сравнении с теми ЩГК, для которых характерен хорошо разрешенный спин-орбитальный дублет в экситонном поглощении (как правило, полуширина полос дублета 10 мэВ, а коэффициент поглощения в полосе  $\Gamma(3/2)$ -экситона  $\sim 10^6$  см<sup>-1</sup>), широкозонные оксиды (особенно низкосимметричные) обладают более широкими ( $\sim 20$ – $50$  мэВ) и менее интенсивными ( $k \sim 10^4$ – $10^5$  см<sup>-1</sup>) экситонными полосами (табл. 3.5). Формально следующее из анализа температурного поведения края ФП более сильное (по сравнению с ЩГК, табл. 3.3, параметр  $\sigma_0$ ) экситон-фононное взаимодействие в оксидах может являться причиной *деформации* их спектров оптических постоянных в области экситонного поглощения. Вместе с тем, несмотря на общие признаки, спектры оптических постоянных оксидов несколько различаются между собой. Так, в MgO выделена водородоподобная серия экситонов (по крайней мере, три члена) [269]. В BeO наблюдается лишь два пика менее резко выраженной экситонной структуры. Наконец, в  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обнаружен лишь один широкий интенсивный пик отражения на краю ФП [275]. Эти *деформации* спектров оптических постоянных в экситонной области сопровождаются, по-видимому, нарастанием силы экситон-фононного взаимодействия (табл. 3.3, 3.5).

#### 3.3. Спектры оптических постоянных и потерь энергии в области фундаментального поглощения

Лукирский и Брытов выполнили пионерские исследования спектров оптических постоянных в области энергий выше  $E_g$  [276, 277]. Высокоэнергетические особенности в спектрах оптических постоянных BeO при 12.5 и 17 эВ (рис. 3.12) они сопоставили с межзонными переходами вдоль основных направлений ЗБ. Однако из-за отсутствия на тот момент подробной картины зонных состояний BeO эти направления были выбраны аналогично таковым в кубическом MgO. В [276] было обнаружено насыщение сил осцилляторов переходов из верхней валентной зоны на уровни энергии около 22 эВ выше потолка верхней валентной зоны, поэтому пик функции потерь энергии при 26 эВ был сопоставлен с плазменными колебаниями коллектива валентных электронов (расчет в модели свободных электронов *Пайерлса* для BeO дал 24.4 эВ [278, 279]). Кроме того, в [276] подчеркнута общность характеристик функций потерь энергии для MgO, BeO и  $Al_2O_3$ , вызванная, по-видимому, общностью плотнейших упаковок кислорода.

В [229, 230] структура спектров оптических констант, рис. 3.10, также сопоставлялась с межзонными переходами электронов (однако последние были получены зонным полуэмпирическим расчетом для структуры вюрцита). В частности, отмечено, что структура упомянутых спектров в области 19–22 эВ определяется переходами по симметричным линиям  $H-K-\Gamma$  между верхней валентной зоной и верхней частью зоны проводимости (рис. 3.3), в области 12–14 эВ — переходами между верхней валентной зоной и нижней частью зоны проводимости по симметричным линиям  $A-H-K$  (14 эВ),  $L-\Gamma$  (13.5 эВ) и  $\Gamma-M-A$  (12.8 эВ). В [247] получено, что силы осцилляторов межзонных переходов исчерпываются к 30 эВ. Поэтому сумма ширин валентной зоны и зоны проводимости принята близкой к 19–20 эВ (с учетом упомянувшейся ранее оценки  $E_g = 10.7$  эВ в [247]), а в предположении, что, как правило,  $E_v < E_c \rightarrow \bar{E}_v < 9$  эВ. В [247] также рассчитана частота возбуждения плазменных колебаний в BeO:  $\hbar\omega = 16.5$  эВ.

Согласно табл. 3.4, структура спектров оптических постоянных в области 10.6–30 эВ не обнаруживает существенных температурных изменений. Наблюдается лишь незначительное падение коэффициента поглощения в отдельных полосах (< 5%) без энергетического сдвига их максимумов.

Спектры  $\epsilon_2$  ориентированных образцов существенно анизотропны. Спектры оптических постоянных в этом энергетическом диапазоне обусловлены межзонными переходами валентных электронов. Традиционно в ионных и полупроводниковых кристаллах переходы под дей-

ствием кванта света из одной зоны в другую рассматривают в рамках одноэлектронного приближения. В случае прямых и существенно изолированных переходов анализ выражения для  $\varepsilon_2$  обнаруживает возможность появления четырех типов особенностей в спектре поглощения твердых тел так называемых особенностей Ван-Хова [273, 280]. Из-за наличия в валентной зоне кристалла (равно как и в зоне проводимости) большого числа ветвей в реальном оптическом спектре поглощения наблюдается большое число таких, формирующих спектр, особенностей. При этом обычно полагают, что *вес* особенности в спектре  $\varepsilon_2(\omega)$  пропорционален силе осциллятора соответствующего перехода. К сожалению, анализ подобного рода отсутствует для BeO, поэтому мы сравним рассчитанные нами спектры  $\varepsilon_2(\omega)$  лишь с энергетикой переходов в зонных расчетах [227, 229, 230] (табл. 3.6). Узкие полосы 10.755 эВ ( $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ ) и 10.660 эВ ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ ) непосредственно примыкают к зоне экситонного поглощения. Их близость к определенному нами началу межзонных переходов и незначительная интенсивность по сравнению с разрешенными экситонными переходами вероятно свидетельствуют о том, что они могут быть вызваны непрямыми переходами

Таблица 3.6

**Особенности в спектре  $\varepsilon_2$  и расчетные энергии межзонных переходов в BeO, эВ**

Ориентация кристалла	Экспериментальное значение	Симметрия перехода	Расчет	
			[227]	[230]
$\mathbf{C} \perp \mathbf{E}$	12.30	$\Delta_6 \rightarrow \Delta_1$	8.4	12.0
	13.35	$U_4 \rightarrow U_3$	10.9	13.3
	14.20	$K_3 \rightarrow K_2$	11.5	15.0
	16.65	$M_2 \rightarrow M_1$	12.6	15.2
	17.70	$\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$	15.1	20.5
	21.10	$K_2 \rightarrow K_1$	17.5	21.0
	26.65	$\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_1$	25.9	30.0
$\mathbf{C} \parallel \mathbf{E}$	11.75	$\Delta_1 \rightarrow \Delta_1$	8.8	12.0
	12.80	$M_4 \rightarrow M_1$	11.0	13.1
	13.80	$U_3 \rightarrow U_3$	11.4	13.5
	15.65	$K_2 \rightarrow K_2$	12.8	19.0
	17.20	$M_3 \rightarrow M_3$	14.6	19.7
	18.15	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$	15.6	21.0
	21.05	$K_3 \rightarrow K_3$	17.1	21.5
	26.60	$\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_3$	28.0	30.3

$\Delta_6 \rightarrow \Gamma_1$  ( $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ ) и  $\Delta_1 \rightarrow \Gamma_1$  ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ ), возможными вследствие слабой дисперсии потолка валентной зоны в направлении  $\Gamma \rightarrow \Delta \rightarrow A$ . С учетом теоретико-группового анализа, определяющего вероятность прямых переходов в зависимости от ориентации кристалла, экспериментальные энергетические положения особенностей в спектре  $\varepsilon_2$  и расчетные значения энергии переходов сведены в табл. 3.6. Из табл. 3.6 следует, что более удачно согласуются с экспериментальным спектром результаты расчета [229, 230], что не удивительно, т. к. последний корректировался с учетом экспериментальных данных. Сравнительный анализ свидетельствует о том, что полосы 11–15 и 17–24 эВ в спектре  $\varepsilon_2$  вызваны переходами по симметричным направлениям ЗБ с потолка валентной зоны в нижнюю и более высоколежащую зоны проводимости. Особняком в спектре  $\varepsilon_2$  находится полоса 27.5 эВ. По своему энергетическому положению она может соответствовать прямым переходам из более глубокой  $O\ 2s$  валентной зоны, когда переходы из верхней валентной зоны уже исчерпаны. Подобные особенности наблюдаются нами и в более сложных бериллийсодержащих оксидах: хризоберилле ( $BeAl_2O_4$ ), фенаките ( $Be_2SiO_4$ ), берилле ( $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ ) [266, 281].

#### 3.3.1. Характеристические потери энергии электронов

Спектры характеристических потерь энергии, рис. 3.15, содержат слабо структурированную область малых потерь 10–20 эВ и мощную полосу с максимумом 25.5 эВ и полушириной  $\Delta E = 4$  эВ для  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  (24.7 и 3.8 эВ для  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ ). Потери энергии электрона на создание возбуждения с импульсом  $\hbar \mathbf{q}$  и энергией  $\hbar \omega$  определяются уравнением (3.10) [280]:

$$\text{Im} (-\varepsilon^{-1}(\omega, \mathbf{q})) = \frac{\varepsilon_2(\omega, \mathbf{q})}{|\hat{\varepsilon}(\omega, \mathbf{q})|^2}; \quad (3.10)$$

здесь  $\varepsilon(\omega, \mathbf{q})$  – продольная часть диэлектрической проницаемости. Согласно (3.10), потери энергии квантами  $\hbar \omega$  отличны от нуля в двух случаях. Если  $\varepsilon_2(\omega) \neq 0$ , то возбуждаются такие электронные состояния, которые дают вклад в  $\varepsilon_2(\omega)$  на соответствующей частоте. В BeO такая ситуация реализуется в области 10–20 эВ. Как и наблюдается, вклад различных состояний возрастает с уменьшением  $|\hat{\varepsilon}(\omega)|$ . В случае  $\varepsilon_2(\omega) = 0$  частота  $\omega_p$ , при которой  $\varepsilon_1(\omega)$  обращается в нуль, называется *плазмонной*. При этом возбуждаются особые квазичастицы – плазмоны, являющиеся продольными колебаниями вектора электрического поля, а переходы валентных электронов к этому моменту



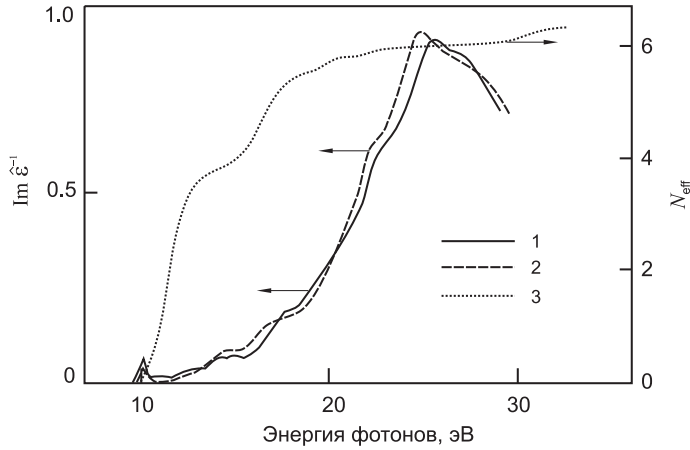


Рис. 3.15. Расчетные спектры потерь энергии (1, 2) и эффективного числа электронов (3) ориентированных кристаллов BeO: 1, 3 –  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ , 2 –  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$  [33]

уже исчерпаны. Вероятно, последняя ситуация имеет место в BeO при 25.5 эВ ( $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ ) и 24.7 эВ ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ ). Случай  $\varepsilon_2 = 0$  соответствует модели свободных электронов [280]:

$$\varepsilon_2(\omega) = 1 - \frac{4\pi N e^2}{m \omega_p^2}; \quad \omega_p = \sqrt{\frac{4\pi N e^2}{m}}; \quad (3.11)$$

здесь  $N$  – концентрация молекул в единичном объеме. В приближении модели свободных электронов  $\hbar \omega_p = 24.4$  эВ для BeO. Однако в действительности модель свободных электронов слишком груба, и  $\hbar \omega_p$  следует более корректно определять из  $|\hat{\varepsilon}(\omega, \mathbf{q})| = 0$ . В диэлектриках в силу комплексности  $\hat{\varepsilon}(\omega)$  выражение для  $\omega_p$  также приобретает мнимую часть и плазмон, таким образом, является затухающим (короткоживущим). Возможен распад плазмона на электронно-дырочную пару [243]. Кривая эффективного числа электронов, участвующих в межзонных переходах, отражает процессы насыщения переходов валентных электронов в нижнюю (плато 14–15 эВ) и более высоколежащую (плато 23–29 эВ) зоны проводимости. Характер этой кривой (рис. 3.15) подтверждает сделанный ранее вывод о возможной природе полосы 27.5 эВ в спектре  $\varepsilon_2(\omega)$  как обусловленной прямыми переходами из более глубокой основной валентной зоны кислорода.

Корректность трактовки особенностей расчетного спектра потерь энергии BeO может быть проверена при сопоставлении с результатами прямых экспериментов по изучению потерь энергии электронов при прохождении через тонкие слои вещества. В [282, 283] получены кривые неупруго отраженных электронов методом электрическо-

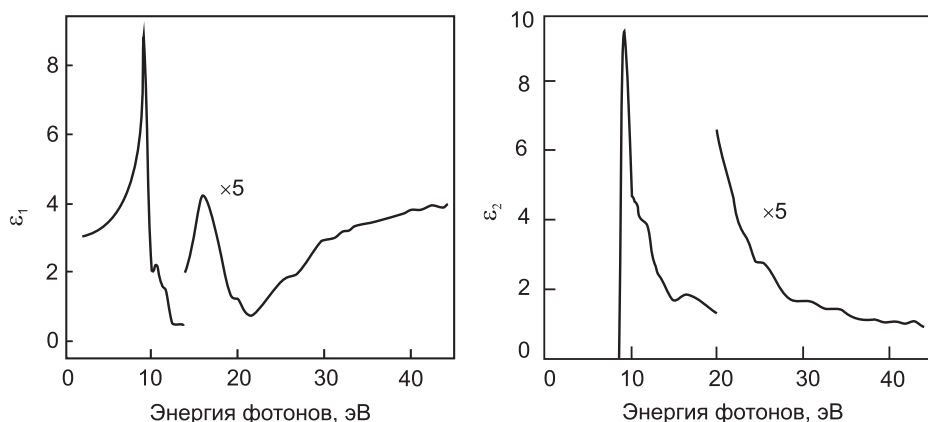


Рис. 3.16. Спектры оптических постоянных  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ , рассчитанные в [286] по спектрам потерь электронов в поликристаллических пленках BeO [33]

го дифференцирования для окисленного слоя металлического бериллия. При энергии падающих электронов 100 эВ наиболее интенсивные дискретные потери приходятся на 4.8, 15.5 и 24.5 эВ. Похожие спектры потерь энергии были получены в [284, 285] при изучении прохождения электронных пучков через тонкие пленки окисленного бериллия (максимумы 5.7, 16.5 и 28 эВ при  $E_e = 22$  кэВ [285] и 6.5, 23, 45 эВ при  $E_e = 10$  кэВ [284]). В [284, 285] пик в районе 25 эВ спектра дискретных потерь энергии был интерпретирован как обусловленный возникновением плазменных колебаний валентных электронов. Наконец, Грюндлер с соавторами [286] изучил потери энергии электронов ( $E_e = 25$  кэВ) в аморфных и поликристаллических пленках BeO. Из спектра функции потерь энергии  $\text{Im}(-1/\varepsilon)$  по дисперсионным соотношениям Крамерса–Кронига были восстановлены спектры других оптических постоянных (рис. 3.16). Измеренное значение  $\hbar\omega_p = 24.4$  эВ также находится в хорошем согласии с величиной, следующей из модели свободных электронов. В [287] по восстановленным спектрам оптических постоянных сделана оценка  $E_g = 9.6$  эВ и энергии связи экситона  $R_{ex} = 0.22$  эВ.

Таким образом, спектры потерь энергии электронов в BeO, полученные прямым и косвенным (расчетным) путем, хорошо согласуются. Параметры и спектральное положение доминирующего пика потерь энергии близки в различных бинарных оксидах (табл. 3.5), что наряду с упомянутой ранее общностью оптических спектров в районе края ФП свидетельствует в пользу определяющей роли кислородной электронной подсистемы, т. к. плотноупакованная подрешетка анионов является общим признаком соединений этого класса.

## 3.3.2. Плотность электронных состояний в верхней валентной зоне и остовные уровни в BeO

Известно лишь небольшое количество результатов по спектроскопии BeO в области ультрамягкого рентгеновского излучения (см., например, [235, 236, 288, 289], табл. 8.3). Так, в [236] валентную зону и остовные уровни окисленного слоя металлического бериллия изучали методом рентгеновской спектроскопии (рентгеновские спектры эмиссии и поглощения) (рис. 3.17). Для  $K$ -краев поглощения бе-

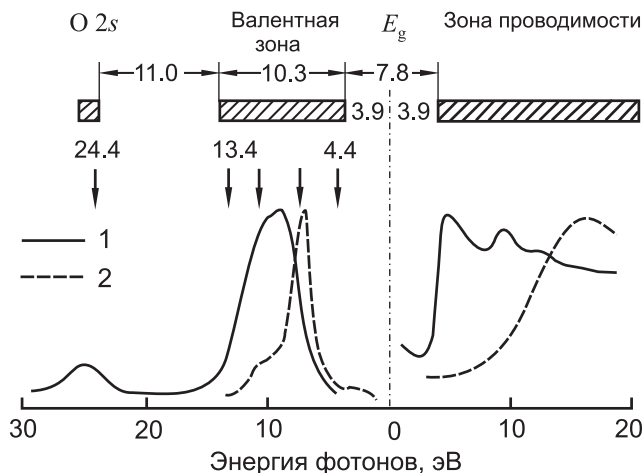


Рис. 3.17. Рентгеновские  $K$ -спектры эмиссии и поглощения бериллия (1) и кислорода (2), зарегистрированные для окисленного слоя металлического бериллия [236]. Вертикальная штрих-пунктирная линия показывает положение уровня Ферми, вертикальные стрелки — данные работы [235]

риллия и кислорода получено:  $E(Be\ 1s) = 114.2$  эВ,  $E(O\ 1s) = 532.1$  эВ. Спектры эмиссии, возбуждаемые  $Mg\ K_{1,2}$ -линией, обнаружили максимумы в области верхней валентной зоны BeO 7.6 и 11.0 эВ, ширина валентной зоны оценена в 10.3 эВ. Оценка  $E_g$  по максимальному значению энергии связи составила 7.8 эВ. Спектры рентгеновской эмиссии монокристаллического BeO измерялись неоднократно (см., например, [231, 287]) и приведены на рис. 3.18 в сравнении с рассчитанной в [227] плотностью электронных состояний валентной зоны.

Наконец, Пустоваров, Иванов и др. [290–292] для изучения электронной структуры верхней ВЗ и остовных состояний BeO применили спектроскопию резонансного неупругого рентгеновского рассеяния (англ. *resonant inelastic x-ray scattering*, RIXS), в которой используется рассеяние рентгеновских фотонов и отсутствует эффект заряжения образца при измерении, что актуально для объемных образцов.

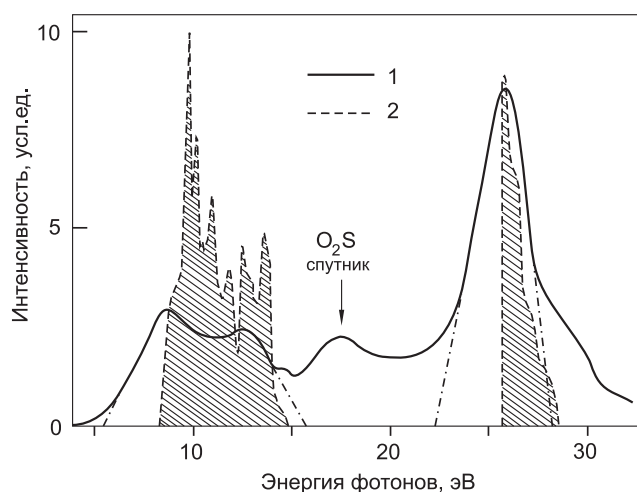


Рис. 3.18. Рентгеноэмиссионные спектры монокристаллов BeO (1) в сравнении с рассчитанной в [227] плотностью состояний потолка валентной зоны (2)

При возбуждении в области резонанса основного экситона BeO было обнаружено, что неупругое рассеяние рентгеновских фотонов, зарегистрированное на краю фотопоглощения Be 1s, характеризуется двумя отличительными особенностями. Во-первых, наблюдается рассеяние на валентных экситонах, спектр которого при более высоких энергиях смыкается с характеристическим  $K_{\alpha}$ -излучением. Во-вторых, наблюдается необычайно сильное крыло потерь энергии в окрестности пика упругого рассеяния ( $\text{FWHM} = 6$  эВ), интенсивность которого в резонансе сравнима с таковой для валентного рассеяния. Природа этого крыла потерь энергии отнесена к быстрой решеточной релаксации в узле поглощения рентгеновского фотона, происходящей за радиационное время жизни основного возбуждения [291]. Сопоставление спектров собственной УФ-ВУФ-люминесценции и резонансной рентгеновской эмиссии, зарегистрированных при фотовозбуждении кристалла BeO в области энергий вблизи края поглощения Be 1s, показало, что максимум потерь энергии в процессе решеточной релаксации при распаде основных дырок похож на таковой для процесса автолокализации валентных экситонов [290, 292]. Эти экспериментальные данные позволяют обсуждать как вероятные каналы распада основных экситонов, так и механизм возбуждения УФ-ВУФ-люминесценции при резонансном фотопоглощении рентгеновских фотонов [290–292].

Результаты обзора экспериментальных и теоретических работ, посвященных изучению энергетической структуры и электронных возбуждений оксида бериллия, подытожены в табл. 8.3.

## 4. Сосуществование свободных и автолокализованных экситонов

Для полупроводниковых кристаллов характерны хорошо подвижные, слабосвязанные экситоны. В классе же существенно ионных соединений типично явление *прилипания* экситона в локальной области кристалла с дальнейшим его коллапсом.

### 4.1. Автолокализация электронных возбуждений в ионных кристаллах

Возможность *автолокализации* (самозахвата) элементарных электронных возбуждений в области наводимой ими локальной деформации кристаллической решетки теоретически предсказана в работах Ландау [293, 294], Френкеля [262], Пекара [295] и др. Обобщение понятия автолокализации для экситонов выполнили Пекар и Дыкман [296]. Рашба [297, 298] анализировал короткодействующее взаимодействие в случае сильносвязанных экситонов и сделал вывод о необходимости энергии активации для процесса автолокализации, что может привести к сосуществованию свободных и самозахваченных электронных возбуждений в кристалле. Вероятная форма спектров в случае излучательного распада свободного (узкие линии лоренцевой формы, резонансные линиям экситонного поглощения) и автолокализованного (широкие, гауссовой формы, полосы излучения с большим стоксовым сдвигом по отношению к экситонному поглощению) экситона и удобные качественные оценки возможности самозахвата экситона в кристалле предложены Суми и Тоезавой [252, 299].

Экспериментально автолокализация элементарных электронных возбуждений (дырок) обнаружена лишь в существенно ионных материалах. Известны две модели автолокализованных дырок: двухгалогидный молекулярный ион  $X^{2-}$  ( $V_k$ -центр) в ШГК и фторидах щелочноземельных металлов (ЩЗМ) и одноцентровой самозахват, сопровождающийся тригональным искажением решетки с образованием иона  $Ag^{2+}$ , в  $AgCl$  [300, 301]. Автолокализованная дырка (АЛД) в упомянутых соединениях является дырочным ядром автолокализованного экситона (АЛЭ), излучательный распад которого порождает характерные полосы свечения с существенным стоксовым сдвигом. Сосу-

существующие свободные и автолокализованные экситоны впервые наблюдали Лущик с сотрудниками в щелочных иодидах [300]. В классе широкозонных оксидов автолокализация элементарных электронных возбуждений (дырок или электронов) долгое время не имела надежного экспериментального подтверждения. Вместе с тем, существовал набор экспериментальных данных, позволявших с большой степенью вероятности считать, что автолокализация экситонов осуществляется в ряду низкосимметричных широкозонных оксидов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{YAlO}_3$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) [67, 302]. У таких соединений, однако, не замечено спектроскопических проявлений свободных экситонов (СЭ), которые, в свою очередь, хорошо наблюдаемы в структурных аналогах ЩГК – кристаллах группы  $\text{MgO}$  [269]. Наконец, только в кристаллах  $\text{MgO}:\text{Ca}$  впервые для широкозонных оксидов был зафиксирован примесный аналог эффекта сосуществования свободных и релаксированных возбуждений для связанных на примеси экситонов большого и малого радиусов [303].

#### 4.2. Сосуществование свободных и автолокализованных экситонов в $\text{BeO}$

Уже первые спектроскопические исследования  $\text{BeO}$  показали, что в спектрах радиoluminesценции образцов различного происхождения и состава (кристаллы, порошки, керамика) доминируют две широкие полосы свечения с существенным стоксовым сдвигом 4.9 и 6.7 эВ [304–306]. Природа происхождения обеих полос дискутировалась достаточно долго. С позиций рассматриваемой в этом разделе проблемы более интересной представляется история исследования ВУФ-полосы 6.7 эВ, корректное изучение которой затруднено по сравнению с luminesценцией 4.9 эВ по причинам технического характера. Один из первых спектров свечения в ВУФ-области встречается в работах японских физиков [304, 305, 307], рис. 4.1, изучавших катодoluminesценцию порошков  $\text{BeO}$ . В [306] наблюдали рост интенсивности ВУФ-полосы после отжига в атмосфере кислорода, и поэтому исторически первой возникла гипотеза о том, что luminesценция 6.7 эВ связана с внедрением избыточных ионов кислорода в приповерхностный слой вещества. Позже в [308] исследовали первые кристаллы  $\text{BeO}$ , выращенные по отечественной технологии, и пришли к мнению о том, что luminesценция 6.7 эВ ярче в кристаллах, полученных с использованием литий-вольфраматного флюса, и причиной этого является повышенная концентрация примесных ионов лития. В [23] предпринята первая попытка возбудить ВУФ-полосу свечения  $\text{BeO}$  синхротронным излу-

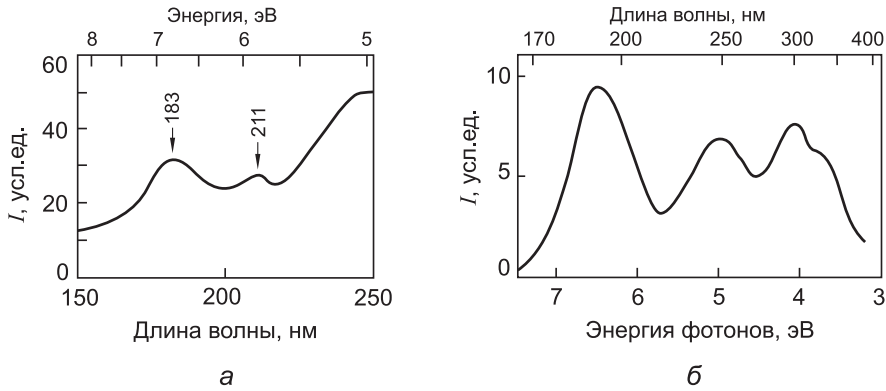


Рис. 4.1. Католюминесценция порошкообразного оксида бериллия при  $T = 90$  К из работ [304] (а) и [307] (б)

чением рентгеновской области спектра и высказана новая гипотеза о возможной связи полосы с излучательным распадом  $F^+$ -центра. Наконец, в [309] исследовали образцы хорошего оптического качества и чистоты, выращенные В. А. Масловым по методике [74], и в качестве одной из возможных причин возникновения люминесценции при 6.7 эВ был предложен излучательный распад АЛЭ. На рис. 4.2 приведен впервые измеренный в [309] спектр фотовозбуждения свечения при 6.7 эВ.

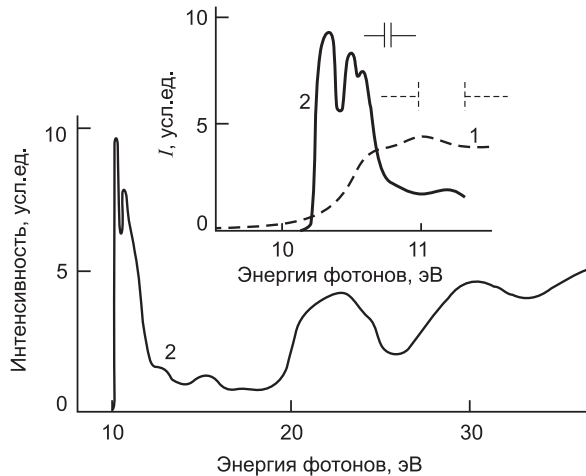


Рис. 4.2. Спектры возбуждения люминесценции 6.7 эВ монокристаллов BeO при  $T = 80$  К из работ: [309] (1), [248] (2). На врезке в увеличенном масштабе показаны фрагменты спектров для области 9.5–11.5 эВ с указанием энергетических щелей

Последняя гипотеза представляла определенный интерес в свете того, что ранее в [310] была обнаружена слабая краевая катодолуминесценция кристаллов BeO при  $T = 10$  К. Спектральное положение наблюдаемой узкой линии свечения 10.358 эВ позволило предположить в качестве вероятной причины ее появления излучательный распад СЭ. Ситуация сосуществования в одном кристалле краевого свечения и широкополосной люминесценции в широкозонных оксидах встрети-лась не впервые. Уже упоминалось, что похожая картина наблюдалась ранее в кристаллах MgO:Ca [303], где, однако, взаимосвязанные кра-евое и широкополосное свечения носили примесный характер. Вот почему в [311] целенаправленно выяснялась природа и взаимосвязь краевого и широкополосного свечений в BeO. Эти исследования были также проведены на совершенных кристаллах, полученных по мето-дике [74]. Действительно, как и наблюдалось в ранних работах, для чистых кристаллов BeO в ВУФ-области спектра катодолуминесцен-ции при температурах ниже 160 К доминирует свечение 6.7 эВ (полу-ширина 0.9 эВ при 10 К), рис. 4.3. В диапазоне 8–10.5 эВ наблюда-

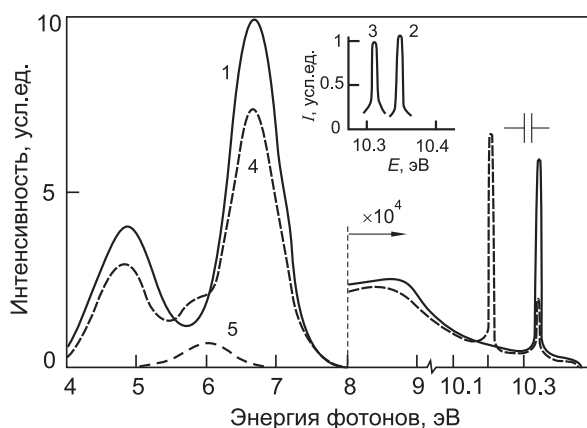


Рис. 4.3. Спектры катодолуминесценции кристаллов BeO (1–3) и BeO:Zn (4, 5) при  $T = 10$  К для кристаллов с ориентацией  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  (1, 2, 4, 5) и  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$  (3) из работы [311]. Полоса люминесценции с максимумом 6.0 эВ (5) получена для BeO:Zn разложением спектра (4) по методу Аленцева–Фока [311]

ется уступающие ему в  $3 \times 10^4$  раз по интенсивности плечо 8.5 эВ и узкий пик 10.342 эВ (полуширина около  $11 \pm 2$  мэВ), смещенный на 110 мэВ относительно длинноволнового максимума экситонного отражения. В области между краевым и широкополосным свечениями имеется не зависящий от температуры сплошной слабый фон, резко обрывающийся при 10.46 эВ. При изменении ориентации ростовой грани относительно оптической оси  $\mathbf{C}$  кристалла в [311] наблюдали



поляризационный сдвиг краевого свечения в 50 мэВ (рис. 4.3, кривые 2 и 3), приблизительно равный поляризационному сдвигу экситонного отражения. Нагрев в диапазоне температур 20–70 К тушит краевую люминесценцию, но приводит к разгоранию свечения 6.7 эВ с близкой энергией активации обоих процессов 20 мэВ, рис. 4.4. Люминесценция 6.7 эВ обладает высоким квантовым выходом, падающим при введении в кристалл примесей и образовании дефектов, не имеет, согласно [248, 309], полос возбуждения в области прозрачности кристалла (рис. 4.2) и характеризуется линейной зависимостью интенсивности от плотности потока рентгеновских лучей или электронов.

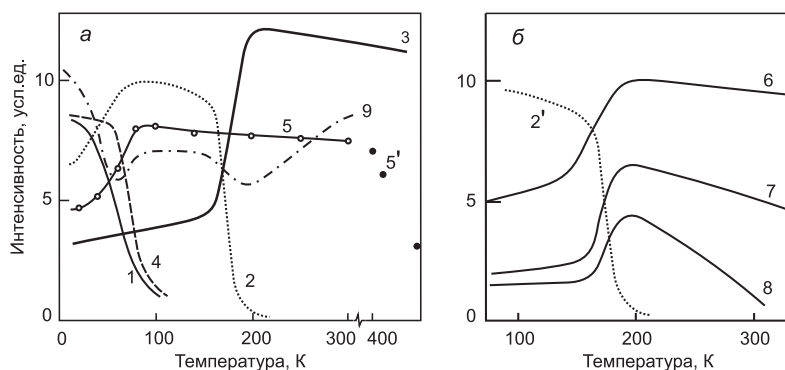


Рис. 4.4. Температурные зависимости катодо- (1–5) и рентгенолюминесценции (6–8) кристаллов BeO (1, 2, 3, 6), BeO:Zn (4, 5), BeO:Al, Li (7), BeO:B (8), BeO с F-центрами (9) [311]

Спектры люминесценции BeO с собственными и примесными дефектами (рис. 4.3) будут обсуждаться далее: в п. 4.5. (изовалентные примеси) и п. 5. (гетеровалентные примеси и дефекты решетки). Сконцентрируем внимание на УФ- (4.9 эВ) и ВУФ- (6.7 эВ) полосах люминесценции BeO.

В области температур выше 70–160 К интенсивность импульсной катодолуминесценции ВУФ-полосы безынерционно разгорается и экспоненциально затухает с  $\tau = 340$  мкс, рис. 4.5. Перечисленными спектрально-кинетическими свойствами характеризуются свечения АЛЭ в ЩГК, фторидах ЩЗМ, некоторых оксидах. Поэтому в [311] гипотеза авторов [309] о том, что полоса 6.7 эВ вызвана излучательным распадом АЛЭ нашла дальнейшее подтверждение. Узкая линия 10.342 эВ, согласно [311], также наиболее интенсивна в чистых кристаллах с малым содержанием дефектов и может быть вызвана излучательным распадом СЭ. Точно изучить форму линии из-за малой ее интенсивности в [311] не представилось возможным, тем не менее взаимосвязь температурного поведения свечений 6.7 и 10.342 эВ, весьма вероятно, отражает процесс барьерной автолокализации экситона.

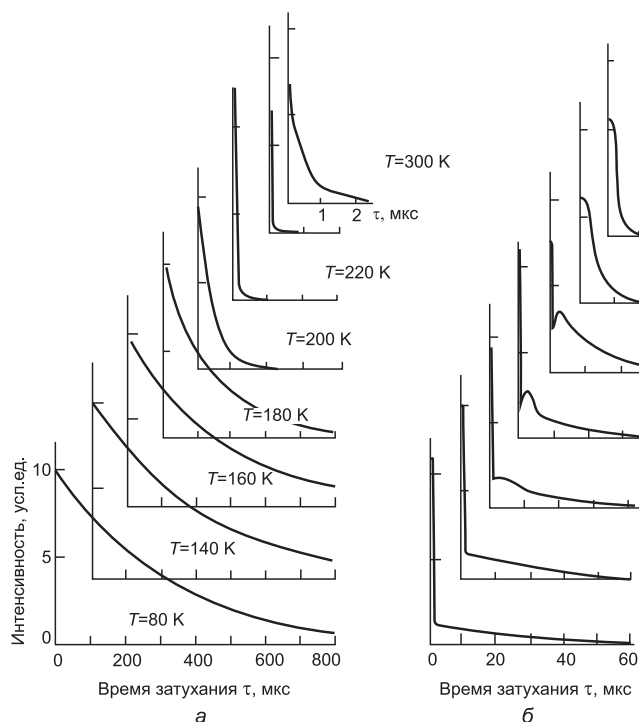


Рис. 4.5. Кинетика импульсной катодолюминесценции монокристаллов оксида бериллия, зарегистрированная в полосах при 6.7 (а) и 4.9 эВ (б) при разных температурах [29]

В отличие от рассмотренной выше ВУФ-полосы свечения, чья *элементарность* и хороший гауссов профиль не вызывали сомнения с самых ранних исследований, УФ-составляющая спектра люминесценции BeO, хотя и является более легко наблюдаемой с аппаратной точки зрения всегда была более сложной для анализа. Это обусловлено тем, что вплоть до последних работ, например [309], широкополосную интенсивную полосу свечения с максимумом в районе  $\sim 5$  эВ считали неэлементарной. Пионеры люминесцентных исследований BeO сэр Вильям Крукс (1881 г. [312]), а также Альбрехт и МанDEVИЛЛ (1954 г. [313, 314]), не приводя правда экспериментальных спектров, положили начало целому ряду гипотез о том, что обсуждаемое свечение связано с наличием стехиометрических собственных или примесных дефектов в BeO. В частности, наиболее вероятной причиной свечения в [314] предположено возникновение F- или  $F^+$ -центров в решетке BeO после термообработки в вакууме. Такой вывод был сделан в [314] на основании чисто внешнего сходства некоторых свойств УФ-свечения в BeO и люминесценции F-центров в NaCl:Ag. Целую

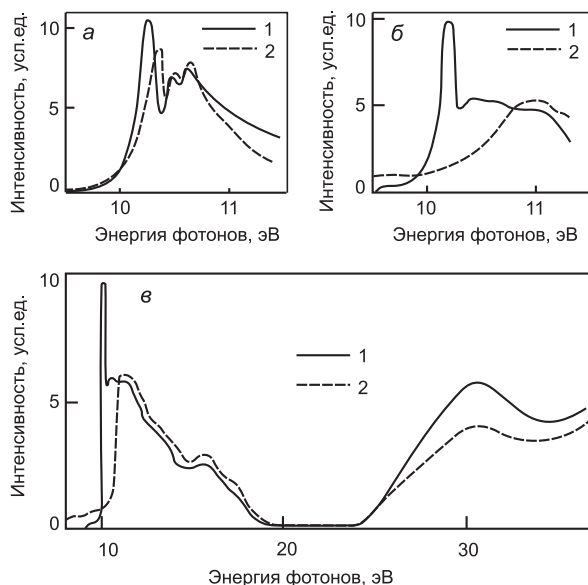


Рис. 4.6. Спектры возбуждения свечения 4.9 эВ монокристалла BeO, измеренные при температурах 80 (1) и 300 К (2). Из работ [309] (а) и [248] (б, в)

группу перекрывающихся полос в диапазоне 3–6 эВ наблюдали японские физики [304, 307], рис. 4.1, без анализа причин их возникновения. Позже похожий спектр свечения возбуждали электронами в [315] и высказали предположение о возможном примесном характере полосы. Почти все упомянутые работы, касающиеся УФ-свечения, были выполнены на порошках и керамике BeO. Однако уже первые исследования отечественных чистых и примесных монокристаллов показали, что спектр УФ-свечения гораздо более плавен и прост, чем структурированные спектры в случае порошков и керамики, и имеет максимум в районе 4.9 эВ [309]. Спектр возбуждения этого свечения в [309] не содержал селективных полос возбуждения в области прозрачности кристалла (рис. 4.6), хотя по мнению авторов и не был похож на спектр возбуждения АЛЭ. Поэтому в [309] на основании стехиометрического состава кристаллов BeO принята гипотеза о том, что УФ-полоса в BeO обусловлена рекомбинацией электронов с локализованными на ионах кислорода дырками около катионных дефектов ( $V_m$ -центрами). Тщательный анализ возможно более чистых и совершенных кристаллов показал, что спектр температурно устойчивой вплоть до 600 К люминесценции при 4.9 эВ можно с хорошей точностью описать кривой Гаусса ( $\text{FWHM} = 1.0$  эВ при  $T = 10$  К). Спектр возбуждения этого свечения, измеренный в широкой области энергий

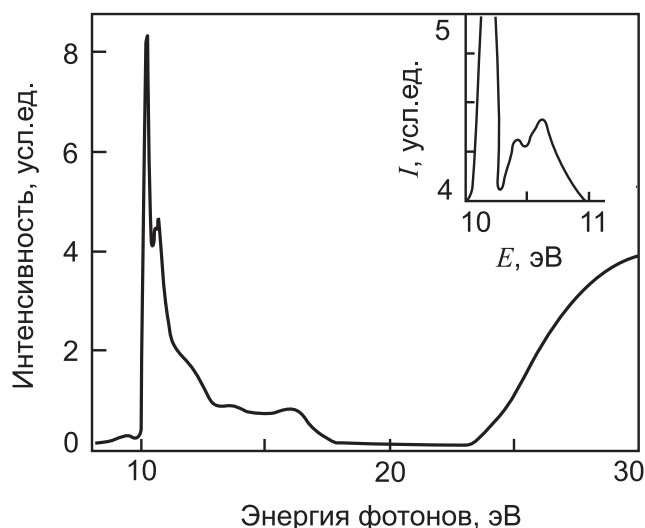


Рис. 4.7. Спектр возбуждения интегральной люминесценции BeO при  $T = 300$  К, на вставке показан фрагмент спектра (10–11 эВ) в увеличенном масштабе [316]

с использованием синхротронного излучения, действительно не имеет заметных особенностей в области прозрачности кристалла. Однако отметим, что в области температур ниже 160 К люминесценция 4.9 эВ эффективно возбуждается лишь выше края фундаментального поглощения ( $E > 10.6$  эВ), в отличие от ВУФ-свечения, чей спектр возбуждения более выражен в области экситонного поглощения ( $E \sim 10.4$ – $10.6$  эВ), рис. 4.6. При более высоких температурах УФ-полоса эффективно возбуждается и в области создания свободных экситонов. Точно такой же спектр возбуждения люминесценции оксида бериллия с привлечением синхротронного излучения был получен и в [316], рис. 4.7, несмотря на то, что в последней работе анализировали интегральное свечение BeO при  $T = 300$  К, а не какую-либо из селективных полос. Этот результат не удивителен, если принять в рассмотрение температурную зависимость интенсивности основных свечений (рис. 4.8), откуда следует, что при  $T = 300$  К в спектре люминесценции чистых кристаллов практически наблюдается лишь одна УФ-полоса свечения. Однако гораздо больший интерес представляет очевидная связь основных полос люминесценции в области температур 120–160 К, где мотовское тушение ВУФ-свечения сопровождается эффективным разгоранием УФ-полосы, причем энергии активации обоих процессов близки и составляют 240 мэВ.

Эта взаимосвязь отчетливо прослеживается и в сравнении кривых кинетики затухания импульсной катодолюминесценции (ИКЛ)

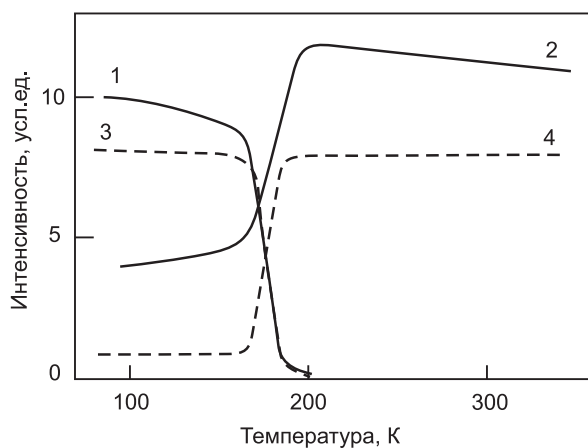


Рис. 4.8. Температурные зависимости фотолюминесценции при 6.7 (1, 3) и 4.9 эВ (2, 4), зарегистрированные для кристаллов BeO при энергии возбуждения 10.7 (1, 2), 10.3 эВ (3, 4) [33]

полос 4.9 и 6.7 эВ, рис. 4.5. Уменьшение постоянной времени экспоненциального затухания люминесценции в ВУФ-области начинается при  $T > 160$  К и подчиняется *моттовскому закону* с уже упомянутой энергией активации 240 мэВ. Начальная амплитуда импульса ВУФ-свечения при этом сохраняет свое значение вплоть до 250 К. При  $T = 300$  К затухание крайне слабых при этой температуре импульсов люминесценции 6.7 эВ характеризуется двумя компонентами [248]: экспонентой с постоянной времени  $\tau = 800$  нс и гиперболы с параметрами  $p = 1.6$  и  $\tau_h = 3$  мкс ( $p$  – показатель степени;  $\tau_h$  – постоянная времени в законе Беккереля).

В кинетике затухания импульсной катодолюминесценции 4.9 эВ следует выделить три характерных временных процесса [97, 317–319]. Наиболее быстрый первый экспоненциальный компонент с  $\tau = 29$  нс стабилен в области температур 80–600 К. Второй компонент (медленный) удается наблюдать при температурах 80–190 К, и его лучше всего можно описать гиперболой с показателем степени  $p = 0.75$ . С повышением температуры его амплитуда незначительно растет, а время затухания укорачивается от  $\tau_h = 36$  мкс (80 К) до  $\tau_h = 14$  мкс (190 К). При  $T > 190$  К этот *самый медленный* временной процесс затухания становится неразличим на фоне нового *промежуточного* временного процесса, появляющегося как раз в температурной области тушения ВУФ-полосы и, вероятно, отвечающего за увеличение общего выхода свечения 4.9 эВ. *Промежуточный* компонент в кинетике затухания импульсов свечения 4.9 эВ имеет выраженную стадию разгорания (рис. 4.9), причем температурная зависимость времени разгорания (до-

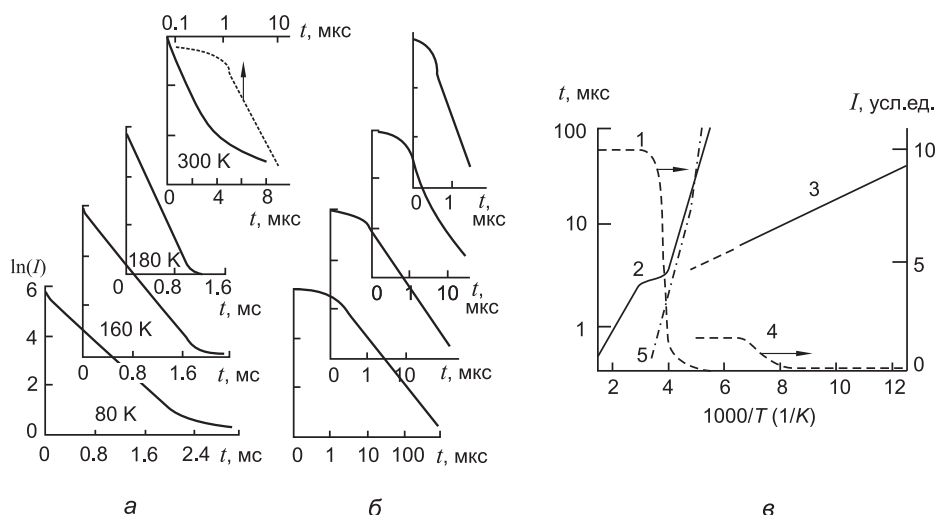


Рис. 4.9. Временные и температурные зависимости импульсной катодолуминесценции кристалла BeO: а, б – кривые кинетики затухания, зарегистрированные при различных температурах в микросекундном диапазоне времени затухания в полосах при 6.7 (а) и 4.9 эВ (б); в – температурные зависимости постоянных времени (2, 3, 5) и начальных амплитуд (1, 4) для первого быстрого (1, 2) и промежуточного медленного (3, 4) компонентов кинетики затухания люминесценции в полосах при 4.9 эВ (1–4) и 6.7 эВ (5) [30]

стижения максимума) вполне коррелирует с такой же зависимостью времени затухания импульсов свечения 6.7 эВ. При 300 K стадия разгорания неразличима во временном профиле импульса свечения УФ-полосы и просматривается лишь тушение *промежуточного* компонента, представленное экспоненциальной начальной стадией, которая переходит в гиперболическую зависимость с  $p = 1.6$  и  $\tau_h = 2.2$  мкс.

Таким образом, взаимосвязь двух основных полос люминесценции BeO представляется достаточно очевидной. Далее, все попытки введения в кристалл примесей в процессе роста (см. главу 2.) или создания дефектов термохимической обработкой либо облучением нейтронами приводят к падению квантового выхода и свечения 4.9 эВ. Значит, с высокой долей вероятности, люминесценцию 4.9 эВ можно считать собственным свечением кристалла. Если при этом принять во внимание ее высокий квантовый выход, большой стоксов сдвиг и элементарность, наличие в кинетике (по крайней мере в ее начальной стадии) компонента с мономолекулярным законом затухания (а это уже упоминавшиеся признаки свечений АЛЭ), то можно предположить, что в BeO реализуется излучательный распад двух типов АЛЭ либо разных состояний одного АЛЭ. Описанная ситуация тем не менее не

является неожиданной, т.к. подобное положение вещей в какой-то мере характерно для оксидов с пониженной симметрией кристаллической решетки. Так, для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{YAlO}_3$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  в [302] выделены пары сосуществующих собственных широкополосных свечений. Как правило, более коротковолновое свечение из пары характеризуется чисто мономолекулярным законом временной кинетики затухания после действия, например, импульса электронов и интерпретируется как свечение АЛЭ [302]. Для более длинноволновой полосы, чья кинетика, напротив, отражает преимущественно рекомбинационный характер сборки излучательного состояния, в [302] использован термин *экситоноподобное свечение*. Пространственные модели соответствующих электронных возбуждений в широкозонных оксидах до настоящего времени достаточно подробно обсуждались, пожалуй, лишь для  $\text{SiO}_2$ . При этом, однако, оксид кремния имеет достаточно специфическую кристаллическую структуру, образованную сложным соединением кремний-кислородных тетраэдров и обуславливающую высокую степень ковалентности химической связи [67]. Спектр собственных свечений кристаллического кварца, в отличие от упоминавшихся ранее оксидных кристаллов, представлен единственной полосой при 2.6 эВ, которую и связывают с излучательным распадом АЛЭ. Пространственная модель последнего обсуждалась Моттом и Стоунхемом [320] в виде квазимолекулы кислорода, образующейся при разрыве кремний-кислородных связей и последующего ухода одного из ионов кислорода в интерстициальную позицию с образованием пироксидного мостика, или подобной же квазимолекулы, но без разрыва связей [67], рис. 4.10.

Модели [67] и [320], по-существу отличающиеся лишь ориентацией квазимолекулы кислорода относительно мотивов кристаллической структуры, были предложены по аналогии с ЩГК, где осуществляется двухгалоидная автолокализация дырок (экситонов). Существование стабильных двухгалоидных электронных возбуждений в кристаллах, как известно, во многом связывают с существованием стабильных двухгалоидных молекулярных ионов  $\text{X}^{2-}$  в свободном состоянии, чего нельзя сказать в отношении кислородных образований. Кроме того, для оксидов до сих пор не зафиксирован сигнал электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) автолокализованных

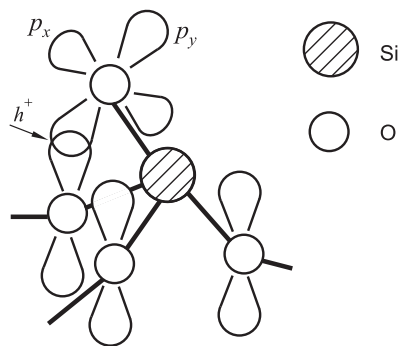


Рис. 4.10. Образование квазимолекулы кислорода в  $\text{SiO}_2$  на базе немостикового атома [67]

дырок, существование которых предполагают по некоторым косвенным, например термоактивационным, проявлениям электронных возбуждений [321]. Именно поэтому дополнительные аргументы в пользу предложенной для  $\text{SiO}_2$  модели АЛЭ или разработка альтернативных моделей представляют специфический интерес для физики конденсированного состояния.

В ЩГК показано существование синглетного и триплетного состояний АЛЭ [322–327]. Более коротковолновая люминесценция АЛЭ обладает  $\sigma$ -поляризацией, малыми временами затухания (1–10 нс) и приписана разрешенному синглетному переходу. Напротив,  $\pi$ -поляризация и большие времена затухания (1–1000 мкс) характерны для более длинноволновой полосы люминесценции АЛЭ, обусловленной запрещенным триплетным переходом.

В оксиде бериллия картина другая. Синглетный характер имеет более длинноволновая люминесценция при 4.9 эВ, в начальной стадии кинетики которой наблюдается короткий экспоненциальный компонент. Большая длительность экспоненциального затухания ВУФ-свечения при 6.7 эВ более характерна для излучательного распада триплетного состояния. Интересно, что при  $T = 6$  К в кинетике свечения катодолюминесценции при 6.7 эВ обнаружены две экспоненциальных составляющих с различными постоянными времени [311], рис. 4.11.

Если их связывать с переходами из различных спиновых подуров-

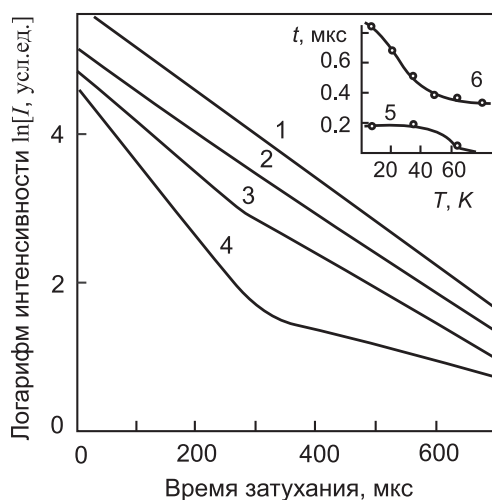


Рис. 4.11. Низкотемпературная кинетика импульсной катодолюминесценции при 6.7 эВ кристаллов ВеО при: 80 (1), 64 (2), 35 (3) и 6 К (4). На вставке показаны температурные зависимости постоянных времени быстрого (5) и медленного (6) компонентов кинетики затухания [311]



ней расщепленного триплета, то приближенно оцененная по температурной зависимости времен затухания компонентов кинетики ВУФ-полосы величина расщепления составляет  $\sim 2$  мэВ. Таким образом, свечения 4.9 и 6.7 эВ вряд ли можно сопоставить переходам из различающихся мультиплетностью состояний одного и того же АЛЭ. Поэтому дальше в качестве рабочей будет в основном обсуждаться гипотеза о том, что ВУФ-полоса люминесценции BeO обусловлена излучательным распадом одного типа АЛЭ (АЛЭ<sub>1</sub>), а свечение 4.9 эВ – излучательным распадом другого типа АЛЭ (АЛЭ<sub>2</sub>).

### 4.3. Короткоживущее оптическое поглощение автолокализованных экситонов в оксиде бериллия

Исследование короткоживущего оптического поглощения в ионных кристаллах (например, в ЩГК), уступая, конечно, по информативности прямым резонансным методам, тем не менее позволяет получить определенные данные о структуре и системе энергетических уровней АЛЭ. Для BeO, пожалуй, для единственного из простых широкозонных оксидов, удалось наблюдать оптическое поглощение короткоживущих центров окраски [328]. В случае неполяризованного зондирующего света в спектрах короткоживущего оптического поглощения можно выделить две полосы: интенсивную с максимумом 3.6 эВ при 80 К и 4.5 эВ при 300 К, а также более слабую с максимумом в области 1.7 эВ, рис. 4.12, а. По отношению к длительности возбуждающего импульса нарастание оптической плотности по всему спектру происходит безынерционно. При  $T = 80$  К наведенное импульсом электронного пучка поглощение полностью релаксирует в миллисекундном диапазоне времени затухания, т. е. образования устойчивых центров окраски не происходит. Релаксация оптической плотности происходит в две стадии: первая – это простая экспонента с постоянной времени  $\tau_1 = 350 \pm 40$  мкс, не зависящая от плотности возбуждения, вторая – также экспонента с  $\tau_2 = 4.4 \pm 0.5$  мс, и эта характеристика растет с понижением плотности возбуждающего потока электронов. С возрастанием температуры наблюдается возрастание скорости спада наведенного поглощения. Причем в области 80–160 К в основном изменяется второй компонент: уменьшается его вклад в начальную амплитуду и время затухания, так что при  $T = 180$  К наблюдается практически лишь первый быстрый компонент. Интересным оказалось сравнение температурных зависимостей характерных времен релаксации этого компонента и затухания импульса катодолюминесценции ВУФ-полосы при 6.7 эВ (рис. 4.12, б), которые хорошо совпали во всем исследован-

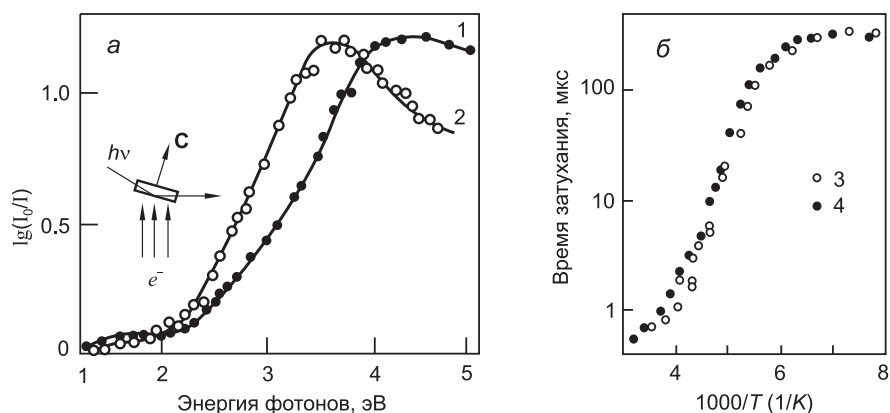


Рис. 4.12. Короткоживущее оптическое поглощение монокристаллов BeO по данным работы [328]: *a* – спектры КОП при  $T=300$  (1) и  $80$  К (2), измеренные в момент окончания импульса электронов (на вставке показана геометрия измерения КОП); *б* – температурные зависимости постоянных времени затухания в первом быстром компоненте релаксации оптической плотности (3) и люминесценции при  $6.7$  эВ (4) [328]

ном диапазоне. Поэтому естественным является предположение о том, что за основную часть короткоживущего оптического поглощения ответственны АЛЭ<sub>1</sub>. При  $T > 250$  К кинетика релаксации наведенного поглощения усложняется и перестает подчиняться экспоненциальной зависимости, кроме того, скорость спада поглощения теперь зависит от плотности электронного пучка. Таким образом, в том диапазоне, где АЛЭ<sub>1</sub> распадаются безызлучательно, в поглощение доминирующий вклад вносят более короткоживущие метастабильные центры, кинетика разрушения которых описывается бимолекулярным законом затухания КОП.

Замечено, что в неполяризованном свете спектр короткоживущего оптического поглощения BeO зависит от ориентации оптической **С**-оси кристалла относительно направления распространения зондирующего светового пучка. Более детально этот факт был исследован в экспериментах с поляризованным светом, рис. 4.13.

Ультрафиолетовая полоса поглощения является суперпозицией двух полос с максимумами  $2.9$  эВ ( $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ ) и  $3.9$  эВ ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ ), а длинноволновая полоса  $1.7$  эВ наблюдается лишь в случае ( $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ ).

Известно, что в ионных кристаллах (например, в ЩГК) полосы метастабильного поглощения, обусловленные возбуждением дырочного ядра АЛЭ, близки по положению в спектре к полосам стабильных дырочных центров семейства  $X^{2-}$ . В гл. 3. оценочным расчетом показано, что и в BeO, вероятно, более *тяжелым* компонентом экситона являет-

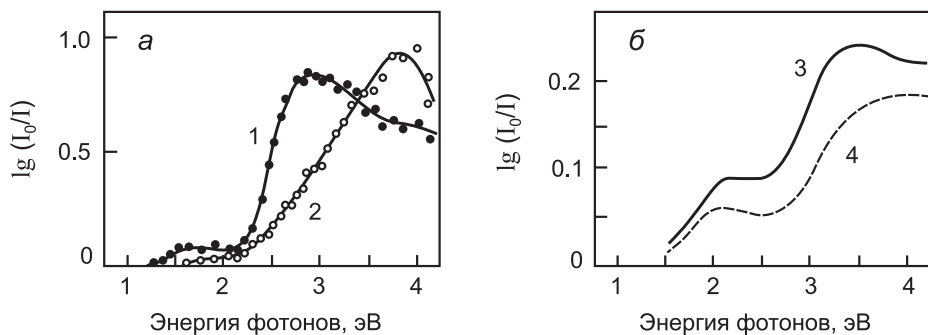


Рис. 4.13. Спектры короткоживущего оптического поглощения в кристаллах BeO при  $T=80$  К (а) и оптического поглощения стабильных  $V_B$ -дырочных центров в кристаллах BeO:V при  $T=300$  К (б) для поляризованного света  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  (1, 4) и  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$  (2, 3) из [328]

ся дырка. В частности, малую подвижность дырок в низкосимметричных оксидах может обусловить обсуждавшееся в гл. 3. расщепление потолка валентной зоны с выделением узких подзон, отличающихся малой дисперсией волнового вектора, ранее предположенное в [302] для  $Al_2O_3$  и более сложных соединений. Поэтому более целесообразным представляется поиск аналогий спектрально-кинетических проявлений АЛЭ в BeO с различными проявлениями именно дырочных (лучше стабильных) центров.

На рис. 4.13, 4.14 проведено сравнение спектров метастабильного и оптического поглощения устойчивых  $[Li]^0$ - и  $V_B$ -дырочных центров в BeO, из которого следует несомненное подобие этих спектров.

Структура упомянутых  $[Li]^0$ - и  $V_B$ -центров хорошо изучена методами ЭПР и двойного электронного ядерного резонанса (ДЭЯР) [331–335]. При низких температурах дырка  $[Li]^0$ -центра находится преимущественно на  $p_z$ -орбитали ( $|\alpha\rangle$ ) аксиального  $O^{2-}$ -иона (ион кислорода, расположенный на оси  $\mathbf{C}$ , ось центра  $\mathbf{Z} \parallel \mathbf{C}$ ). Часть  $V_B$ -центров даже при  $T=300$  К имеет дырку на  $p_z$ -орбитали аксиального  $O^{2-}$ -иона, а для другой части  $V_B$ -центров (неаксиальных) дырка преимущественно локализована на  $p_z$ -орбитали ( $|\beta_i\rangle$ ) одного из трех ионов кислорода, лежащих в базовой плоскости структурного тетраэдра, перпендикулярной оси  $\mathbf{C}$  (в этом случае ось  $z$  совпадает с направлением связи вакансии бериллия–кислород). Структура стационарного поглощения  $V_B$ -дырочных центров в BeO может быть адекватно интерпретирована в рамках двух моделей. Согласно модели дырочных поляронов малого радиуса [330], более интенсивные ультрафиолетовые полосы поглощения обусловлены поляронными переходами из основного состояния  $\Gamma_1$  ( $2p$ -орбиталь аксиального кислорода) в одно из

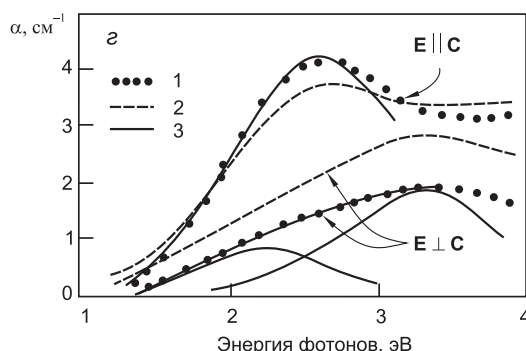
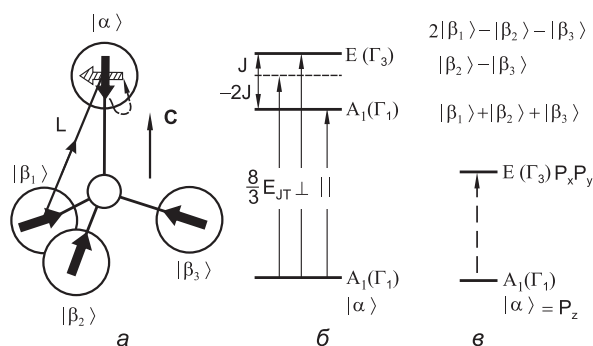


Рис. 4.14. Геометрическая структура  $[\text{Li}]^0$ -центра (а), схемы энергетических уровней, ответственных за межполярные (б) и внутрipoлярные (в) переходы, оптическое поглощение  $[\text{Li}]^0$ -центров, по данным [329, 330]

двух возбужденных состояний  $\Gamma_1$  или  $\Gamma_3$ , являющихся неэквивалентными комбинациями  $2p$ -орбиталей экваториальных ионов. Дихроизм коротковолновых полос связан с различной симметрией возбужденных состояний. Согласно другой модели [336], для дырочных центров в оксидах возможно существование оптических переходов между расщепленными кристаллическим полем  $2p$ -уровнями одного  $\text{O}^-$ -иона (переходы  $p_z \rightarrow p_x, p_y$ ). Согласно правилам отбора такие переходы запрещены. Однако плотноупакованная структура типа вюрцита способствует сильному расщеплению  $p$ -уровней, значительному  $sp$ -смешиванию, приводящему к частичному снятию запрета. Возбуждение подобных переходов возможно лишь светом определенной поляризации, если электрический вектор  $\mathbf{E}$  перпендикулярен оси  $z$  центра. Действительно, для  $[\text{Li}]^0$ -центров, имеющих при низких температурах аксиальную конфигурацию, в [330] предположено существование в спектре при  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  слабой полосы при 2.1 эВ, обусловленной  $p_z \rightarrow p_x, p_y$  переходами в  $\text{O}^-$ -ионе, рис. 4.14. Наличие подобной слабой полосы при 2.1 эВ

в спектрах поглощения  $V_B$ -центров не только при  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ , но и при  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$  объясняется переходами и в неаксиальных центрах, ось  $z$  которых образует с осью  $\mathbf{C}$  угол в  $109^\circ$ . Наблюдаемое подобие спектров оптического поглощения АЛЭ<sub>1</sub>,  $[\text{Li}]^0$ - и  $V_B$ -дырочных центров дает основания для вывода о том, что весь спектр метастабильного поглощения может быть обусловлен неустойчивыми дырочными центрами, являющимися ядром триплетного автолокализованного экситона. В рамках модели *Ширмера* [330, 336] полярон малого радиуса имеет вид  $\text{O}^-$ -иона, такую же форму целесообразно предположить и для дырочного ядра АЛЭ<sub>1</sub>. Тогда полоса 1.7 эВ короткоживущего поглощения в ВеО, присутствующая в спектре лишь при  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  и, вероятно, связанная с переходами типа  $p_z \rightarrow p_x, p_y$ , говорит о том, что дырочное ядро АЛЭ<sub>1</sub> есть ион  $\text{O}^-$  в аксиальной позиции. Заметим, что в [337] теоретическим расчетом по методу Хартри–Фока  $\text{O}^-$ -иона в поле сферического потенциала показано, что состояние дырочного полярона большого радиуса всего на 0.4 эВ выгоднее, чем состояние полярона малого радиуса в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Согласно мнению авторов [338], дырочный полярон малого радиуса в виде  $\text{O}^-$ -иона все же может *реализоваться* в низкосимметричных и сложных оксидах, где отмеченная энергетическая разница состояний поляронов большого и малого радиусов может быть нивелирована действием дополнительных факторов: разупорядоченности структуры, формы и генеалогии энергетических зон, действием кулоновских полей *тяжелых d*-электронов и т. п. Поскольку стабильные дырочные центры в ВеО обнаруживают аксиальную и неаксиальную конфигурации, то, возможно, и для короткоживущих центров реализуется такая же ситуация, и тогда полярон малого радиуса в виде  $\text{O}^-$ -иона в неаксиальной конфигурации может играть роль дырочного ядра АЛЭ<sub>2</sub>. Анализируя в рамках поляронной модели [330, 336] форму и дихроизм полос короткоживущего поглощения в ВеО, можно оценить величины энергии ян-теллеровской стабилизации дырочного ядра АЛЭ<sub>1</sub> (1.2 эВ), резонансного интеграла (0.4 эВ) и актуальных фононов искажения решетки, участвующих в релаксации (45 мэВ). Последняя величина близка к получаемой из анализа *урбаховского* поведения края ФП величине энергии фононов (40.9 эВ, см.гл. 3.), эффективно взаимодействующих с экситонами. Бóльшая по сравнению с энергией актуальных фононов величина резонансного интеграла говорит о том, что после перехода в неаксиальную конфигурацию дырочный полярон будет туннелировать между тремя эквивалентными позициями *базовых* ионов кислорода.

## 4.4. Поляризованная люминесценция АЛЭ

От ориентированных определенным образом в кристаллической решетке излучательных центров (АЛЭ<sub>1</sub> и АЛЭ<sub>2</sub>) можно ожидать анизотропии свечения. Действительно, обе основных собственных полосы рентгенолюминесценции в BeO существенно поляризованы, рис. 4.15.

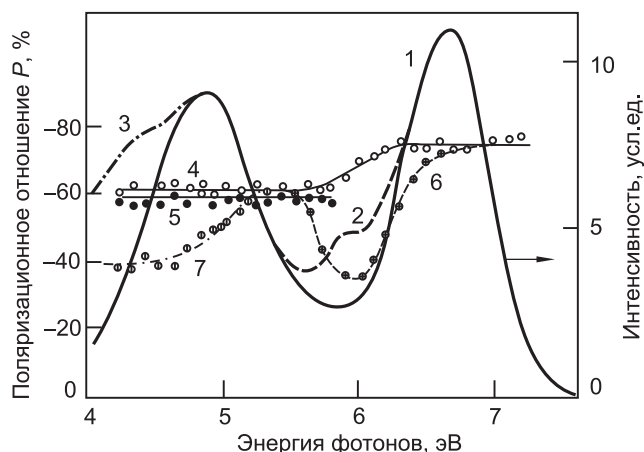


Рис. 4.15. Спектры рентгенолюминесценции (1–3) и поляризационных отношений (4–7) кристаллов BeO (1, 4, 5), BeO:Zn (2, 6) и BeO:Mg (3, 7), измеренные при  $T = 80$  (1–4, 6, 7) и 293 К (5) [33]

С позиций метода поляризационных отношений (см. например [339–341]) в анизотропных (в том числе и гексагональных) кристаллах при возбуждении рентгеновскими лучами поляризационное отношение для свечения, наблюдаемого в направлении, перпендикулярном оптической оси **С** кристалла, в случае излучения *диполями* определяется:

$$A_{\perp} = \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = 2 \operatorname{ctg} 2\alpha, \quad (4.1)$$

где  $I_{\parallel}$  и  $I_{\perp}$  – интенсивности компонентов свечения, поляризованных параллельно и перпендикулярно оси **С**,  $\alpha$  – угол между осью диполя и осью **С**. В случае, когда излучают *ротаторы*:

$$A_{\perp} = \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = \frac{2 \sin 2\alpha}{2 - \sin 2\alpha}, \quad (4.2)$$

здесь  $\alpha$  – угол между нормалью к плоскости ротатора и осью **С**. Поляризационные отношения для оксида бериллия впервые были рассмотрены в работе [342] применительно к исследованию центров окраски.

Поэтому более детальное обоснование поляризационных отношений будет дано ниже в соответствующем разделе. Сопоставляя по комплексу свойств, в частности, по временным характеристикам, свечение АЛЭ<sub>1</sub> и АЛЭ<sub>2</sub> с излучением ротатора (диполя) можно получить, что ось АЛЭ<sub>1</sub> составляет с осью **C** угол 20°, в то время как для АЛЭ<sub>2</sub> подобный угол оценивается в 70.9°. Этот результат хорошо укладывается в рамки сделанного ранее предположения о сосуществовании в ВеО двух типов автолокализованных экситонов с дырочным ядром в виде О<sup>-</sup>-иона, различающихся местом положения последнего в локальном фрагменте кристаллической структуры (тетраэдре).

Таким образом, картину динамики экситонов в оксиде бериллия можно представить следующим образом. Рождающиеся при поглощении квантов внешнего электромагнитного поля экситоны имеют в рамках модели Ванье–Мотта (гл. 3.) энергию связи 120 мэВ и радиус основного состояния 7.6 Å, не превышающий трех постоянных решетки. Благодаря небольшому радиусу и характерному для ВеО сильному экситон-фононному взаимодействию такие экситоны эффективно релаксируют в состояние АЛЭ. Сравнение спектров возбуждения двух основных полос свечения ВеО при температурах, когда оба типа АЛЭ сосуществуют, свидетельствует о том, что эффективна релаксация свободных экситонов в состояние АЛЭ<sub>1</sub>. Тем не менее при низких температурах ( $T < 70$  К) свободные экситоны обладают конечной подвижностью, участвуют в переносе энергии центрам окраски ВеО (в частности, F-центрам, рис. 4.4) и неэффективно излучательно аннигилируют, обуславливая, возможно, появление слабой краевой люминесценции. Конечное время жизни экситона в нерелаксированном состоянии обусловлено существованием барьера автолокализации. Для поляризующих экситонов Ванье–Мотта в рамках адиабатического приближения (критерием его применимости является достаточно *быстрая* по сравнению с фононной экситонная система кристалла, то есть  $E_{\text{ex}} > \hbar\omega_{\text{ef}}$ ) высота автолокализационного барьера определяется как  $W = (m_e^*/m_h^*) E_{\text{ex}}$  [298]. С учетом оценок эффективных масс электрона и дырки (гл. 3.) расчетное значение  $W \simeq 20\text{--}40$  мэВ одного порядка с экспериментально наблюдаемым по тушению краевого свечения. При  $T < 160\text{--}200$  К в ВеО наблюдается сосуществование двух типов АЛЭ. Результаты исследования спектров возбуждения и кинетики люминесценции 4.9 эВ свидетельствуют о том, что в отличие от АЛЭ<sub>1</sub> состояние АЛЭ<sub>2</sub> преимущественно организуется путем рекомбинационной сборки (бимолекулярный процесс). При температурах выше 160 К в оксиде бериллия устойчиво лишь состояние АЛЭ<sub>2</sub>. Оно эффективно генерируется при возбуждении в область экситонно-

го поглощения, а также выше края ФП. Не исключено, однако, что релаксация свободных экситонов в это состояние происходит через промежуточную стадию нестабильного при этих температурах состояния автолокализованного экситона первого типа (АЛЭ<sub>1</sub>).

Известно, кроме того, что в основном в спектральный состав всех без исключения пиков термостимулированной люминесценции ВеО входит полоса 4.9 эВ (см. например [343]). Это косвенным образом говорит о том, что в оксиде бериллия осуществляется процесс самозахвата несвязанных носителей заряда (скорее всего дырок), по крайней мере, на короткое время, необходимое для сборки излучательного экситонного состояния. Более того, имеются сведения [343] о том, что в составе низкотемпературного пика термостимулированной люминесценции 100 К зафиксирована небольшая доля свечения 6.7 эВ. Таким образом, короткоживущих локализованных дырочных состояний может существовать два типа, как и АЛЭ. Попробуем оценить энергетическую возможность  $E(Q)$  существования таких состояний в ВеО. В ионных кристаллах выделяют три стадии процесса двухгалоидного самозахвата дырок, каждая из которых характеризуется своей собственной энергетикой:

$E_1$  – локализация зонной дырки;

$E_2$  – поляризация решетки вокруг локализованного носителя;

$E_3$  – изменение расстояния между ионами галоидов вследствие установления ковалентной связи до равновесного состояния.

Если  $E(Q) = E_1 - E_2 - E_3 < 0$ , то самозахват энергетически выгоден.  $E_1$ , согласно [344], составляет приблизительно половину ширины ВЗ.  $E_2$  грубо оценена в [344] с использованием простейшей модели точечного заряда в диэлектрическом континууме и, вероятно, имеет один порядок величины в оксидах и ЩГК (0.5 эВ). В случае предположения о одноузельной локализации носителя релаксацию решетки можно охарактеризовать ян-теллеровской энергией стабилизации дырки  $E_{JT} = 1.2$  эВ. Тогда, используя наиболее достоверную оценку ширины верхней ВЗ по спектрам рентгеновской эмиссии (6 эВ), получаем  $E(Q) > 0$  и, казалось бы, самозахват дырки в ВеО энергетически не выгоден. Энергетика процесса, однако, может измениться, если принять во внимание расщепление валентной зоны в низкосимметричных оксидных кристаллах с выделением подзон локализованных орбиталей потолка ВЗ, характеризующихся малой дисперсией волнового вектора. Ширина таких подзон, исходя из приводимых рассуждений, не должна превышать 1.5 эВ.

Начальная стадия кинетики затухания люминесценции ВеО при возбуждении синхротронным излучением содержит два экспоненци-



альных компонента, которые наблюдаются в спектральном интервале 250–500 нм: первый быстрый компонент имеет постоянную времени  $\tau_1 = 2.0 \pm 0.1$  нс и второй быстрый компонент — постоянную времени  $\tau_1 = 45.0 \pm 2$  нс [345, 346]. Параметры кинетики затухания быстрых компонентов были определены методом интеграла свертки [347]. Из рис. 4.16 видно, что спектр самого быстрого компонента смещен относительно спектра медленного компонента или соответствующего спектра стационарной люминесценции.

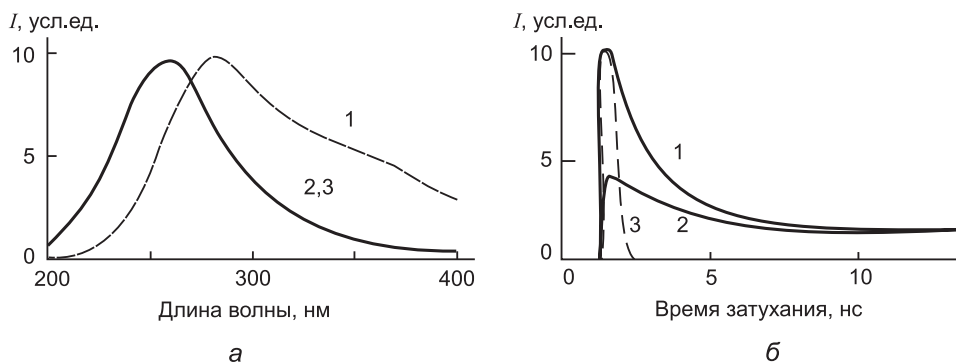


Рис. 4.16. Спектры и кинетика затухания люминесценции ориентированных кристаллов BeO при  $T = 300$  К: *а* – времяразрешенные (1, 2) и стационарные (3) спектры люминесценции при возбуждении синхротронным излучением  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$  (спектр быстрого компонента (1) получен вычитанием спектра (2), измеренного с задержкой 40 нс, из спектра, измеренного в момент окончания импульса возбуждения); *б* – кинетика затухания люминесценции для кристаллов с ориентацией  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$  (1),  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  (2) и профиль импульса возбуждения (3) [346]

В исследованном температурном интервале 77–600 К квантовый выход и время затухания быстрого компонента слабо зависят от температуры, что вполне соответствует известным данным для температурной зависимости стационарной рентгенолюминесценции (РЛ) кристаллов BeO [309]. Легирование гетеровалентными (Al, V) и изо-валентными (Zn, Mg) примесями не оказывает никакого влияния на квантовый выход люминесценции быстрого компонента [348]. Более того, длительное воздействие синхротронного излучения с плотностью потока  $(0.1\text{--}60) \times 10^{15}$  фотонов/(с см<sup>2</sup>) также не оказывает заметного влияния на отношение интенсивностей компонентов затухания кинетики и не вызывает отклонений от линейной зависимости между плотностью возбуждения и амплитудой импульса люминесценции. Это означает отсутствие эффекта насыщения. Благодаря высокой степени поляризации синхротронного излучения были исследованы ориентационные эффекты [349–352]. Так, быстрый компонент наблюдается преимущественно на образцах с параллельной ориента-

цией оптической оси **С** кристалла относительно электрического вектора **Е** синхротронного излучения, т.е.  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ . Для альтернативной ориентации  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  наблюдаемый вклад быстрого компонента существенно ниже (рис. 4.16). Поляризационные измерения показали, что степень поляризации  $P$  составляет +70 % для первого быстрого компонента ( $\tau_1 = 2.0$  нс) и –50 % для второго компонента ( $\tau_2 = 45$  нс). Отметим, что для стационарной люминесценции ВеО, которая определяется преимущественным вкладом медленных компонентов кинетики затухания, ранее было получено значение степени поляризации  $P = -60\%$  [248]. Имеющиеся экспериментальные данные не дают оснований говорить о какой-либо связи между быстрой люминесценцией и присутствием в кристалле ВеО примесных или собственных дефектов решетки. С другой стороны, наблюдаемое явление выглядит весьма похожим на проявление триплетных и синглетных АЛЭ в крио-кристаллах инертных газов [353, 354], где спектры обоих АЛЭ практически неразличимы. Похожую картину в кристаллах NaI наблюдали в работе [355], где синглетное ( $\tau_1 = 1.2$  нс) и триплетное ( $\tau_1 = 110$  нс) состояния имеют практически идентичную энергетику излучательных переходов. Быстрый компонент ( $\tau < 50$  нс) затухания люминесценции в некоторых оксидах был приписан излучательным переходам из расщепленных триплетных неравновесных состояний (например,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  [302, 356]). Отметим, что экспериментальные данные по собственной люминесценции ориентированных кристаллов ВеО (параметры кинетики затухания, поляризационные и ориентационные характеристики) позволяют интерпретировать собственную люминесценцию ВеО в такой же модели. В связи с этим вполне резонно приписать первый быстрый компонент ( $\tau_1 = 2$  нс) кинетики затухания люминесценции ВеО синглетным излучательным переходам АЛЭ<sub>2</sub>.

Конфигурационная диаграмма адиабатических кривых потенциальной энергии, соответствующих двум нижним состояниям АЛЭ в оксиде бериллия ( $s$  – синглетный и  $t$  – триплетный уровни), с которых происходят излучательные переходы в основное состояние ( $g$ ) показана на рис. 4.17. Согласно этой диаграмме, синглетный АЛЭ имеет минимум энергии  $E_3$  в точке 3 с конфигурационной координатой  $Q_2$ , который расположен несколько выше по энергии, чем для минимума триплетного уровня  $E_1$  в точке 1 с конфигурационной координатой  $Q_1$ . Энергии излучательных переходов триплетного ( $E_{3,4}$ ) и синглетного ( $E_{1,2}$ ) АЛЭ определяются разностями энергий (рис. 4.17):

$$E_{1,2} = E_1 - E_2; \quad E_{3,4} = E_3 - E_4.$$

Разница в положении максимумов полос свечения синглетного и триплетного АЛЭ будет определяться выражением  $\Delta E_{\text{м}} = \delta E - \Delta E$ .

На рис. 4.17 определены  $\delta E$  и  $\Delta E$ . В зависимости от их численных значений величина  $\Delta E_m$  может быть как положительной, так и отрицательной. Величина расщепления  $\delta E$  в ЩГК составляет десятки мэВ [357], что сопоставимо с  $\Delta E_m$  в BeO, где также, как и в NaBr и NaI, синглетный компонент АЛЭ проявляется в спектре с длинноволновой стороны от триплетного [357]. В крио-кристаллах благородных газов [358, 359] ситуация прямо противоположная.

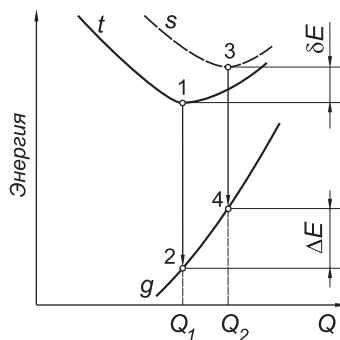


Рис. 4.17. Конфигурационная диаграмма переходов между возбужденными синглетным (s), триплетным (t) и основным (g) состояниями

Наконец, Иванов, Пустоваров и др. [360–363] для изучения анионных (валентных) и катионных (остовных) экситонов применили метод времязрешенной люминесцентной спектроскопии при селективном возбуждении поляризованным СИ (канал BW3, DESY, Гамбург) в ВУФ- (край ФП) и рентгеновской (остовные уровни Be и O) областях спектра. При селективном возбуждении в области остовных уровней обнаружено сходство спектров возбуждения люминесценции анионных АЛЭ и рекомбинационной люминесценции; зависимость спектров от ориентации оси **C** кристалла относительно вектора **E** возбуждающего СИ; преимущественная релаксация анионных и катионных экситонов в локальных фрагментах кристаллической решетки, предрасположенных к короткоживущим деформациям.

#### 4.5. Околопримесные экситоны в BeO

Кроме полос люминесценции, природа которых была обсуждена выше, в спектрах низкотемпературной катодолюминесценции BeO обнаружены также проявления люминесценции двух видов. Во-первых, температурно независимые особенности люминесценции при 8.5 эВ и бесструктурный фон вплоть до 10.46 эВ, которые вполне могут быть связаны с горячей люминесценцией автолокализующихся экситонов. Однако этот вопрос требует отдельного исследования. Во-вторых, новые полосы люминесценции, которые возникают при легировании оксида бериллия изовалентными примесями Mg и Zn. В свете обсуждаемой проблематики наибольший интерес представляет вторая группа полос люминесценции.

Известно [303, 364, 365], что легирование широкозонных оксидов изовалентными примесями приводит к возникновению новых полос люминесценции, обусловленных излучательной аннигиляцией локализованных околопримесных экситонов. Так, уже отмечалось, что даже в кубических кристаллах группы  $\text{MgO}$ , где не зафиксировано проявлений АЛЭ, достаточно незначительного искажения решетки примесным катионом большего радиуса ( $\text{MgO:Ca}$ ), чтобы возникла ситуация сосуществования связанных с примесью экситонов большого и малого радиуса [303]. Оксид бериллия в этом отношении не является исключением. Введение в решетку  $\text{BeO}$  примесей  $\text{Mg}$  и  $\text{Zn}$ , изоморфно замещающих катионы, приводит к возникновению новых полос люминесценции 4.3 и 6.05 эВ, соответственно, рис. 4.18, 4.3 [311, 366–368]. Введение примеси цинка, кроме того, связано с появлением дополнительной линии свечения 10.205 эВ краевой люминесценции  $\text{BeO}$  (см. рис. 4.3). При сохранении набора характерных

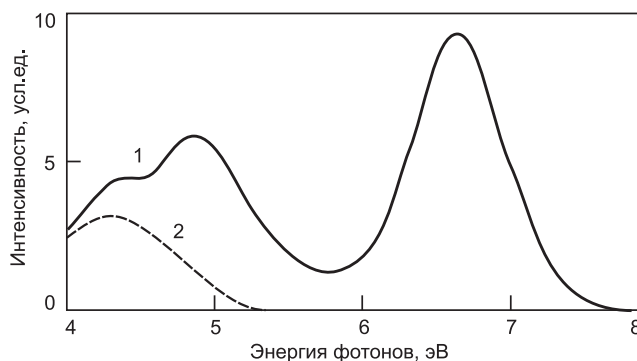


Рис. 4.18. Спектр рентгенолюминесценции кристаллов  $\text{BeO:Mg}$  при  $T = 80 \text{ К}$  (1). Полоса люминесценции с максимумом при 4.3 эВ (2) получена как разность между спектром (1) и спектром рентгенолюминесценции нелегированного кристалла  $\text{BeO}$  [33]

черт, присущих основным (4.9 и 6.7 эВ) полосам люминесценции, примесные свечения эффективно возбуждаются в области прозрачности кристалла, непосредственно примыкающей к краю ФП (рис. 4.19). Комплексный анализ спектрально-кинетических свойств взаимосвязанных краевого 10.205 эВ и широкополосного 6.05 эВ свечений показывает [311], что они вызваны излучательным распадом состояний, являющихся примесными *двойниками* состояний свободного экситона и АЛЭ<sub>1</sub> в  $\text{BeO}$ . Активационный барьер несобственной локализации оценен в [311] по температурной взаимозависимости свечений и составляет 22 мэВ. В противоположность этому люминесценция 4.3 эВ в  $\text{BeO:Mg}$  более похожа на УФ-свечение 4.9 эВ и целесообразно счи-

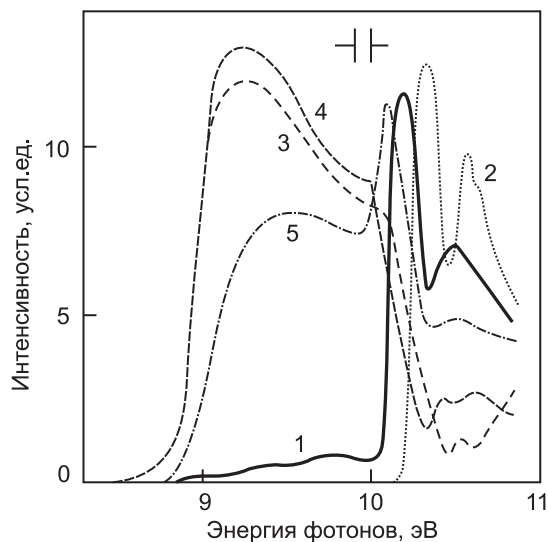


Рис. 4.19. Спектры возбуждения люминесценции кристаллов BeO (1, 2), BeO:Zn (3, 4) и BeO:Mg (5), зарегистрированные в полосах при 6.7 (2), 4.9 (1), 6.05 эВ (3, 4) и 4.3 эВ (5) при температурах  $T = 80$  (2, 3) и 293 К (1, 4, 5) [33]

тать ее примесным аналогом состояния  $АЛЭ_2$ . Повышенное сечение захвата  $Zn^{2+}$ - и  $Mg^{2+}$ -центров обуславливает высокую эффективность канала образования связанных экситонов, что особенно четко проявляется в перераспределении спектрального состава пиков термостимулированной люминесценции (ТСЛ) этих образцов (рис. 7.5). Большие, по сравнению с ионом  $Be^{2+}$ , радиусы примесных ионов вызывают дополнительную локальную деформацию решетки, что приводит к некоторому снижению степени поляризации и изменению температурной стабильности люминесценции примесных аналогов  $АЛЭ$  в BeO.

#### 4.6. Особенности автолокализации экситонов в оксидах

Разнообразный спектр проявлений экситонов в оксиде бериллия можно схематически представить в модели конфигурационных кривых (рис. 4.20). В гл. 3. были затронуты вопросы о некой имеющей место общности проявлений электронных возбуждений в простых бинарных оксидах, обусловленных, вероятно, типичной для них плотной упаковкой кислородной подрешетки, и одновременно об усилении экситон-фононного взаимодействия в ряду  $MgO-BeO-Al_2O_3$ .

Отметим, что упомянутые оксиды различаются локальной симметрией ионов кислорода:  $MgO (O_h)-BeO (C_3)-Al_2O_3 (C_2)$ . Если пред-

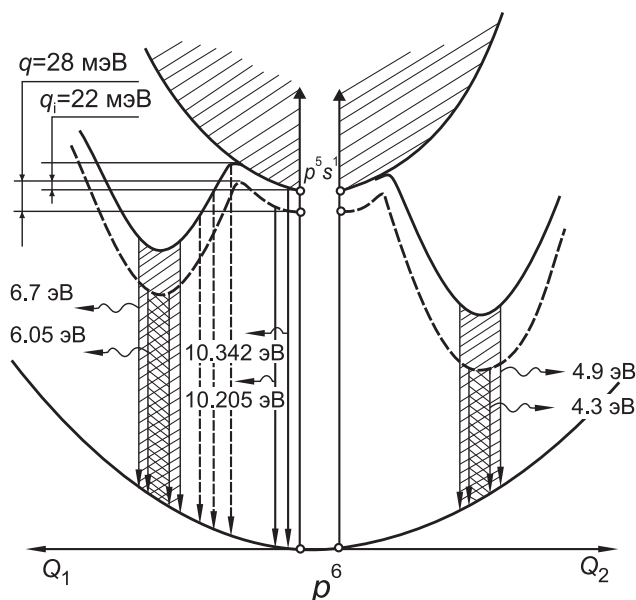


Рис. 4.20. Люминесцентные проявления электронных возбуждений в модели конфигурационных кривых [33]

положение о ключевой роли расщепления потолка ВЗ с выделением узких подзон слабодиспергированных орбиталей в процессе самозахвата электронных возбуждений в низкосимметричных оксидах верно, то понижение локальной симметрии ионов кислорода, чьими орбиталями и формируется потолок ВЗ, должно проявиться в закономерном *усилении* эффектов самозахвата ЭВ. Действительно, для  $\text{MgO}$  характерны лишь ярко выраженные краевые проявления свободных экситонов, и нужна дополнительная деформация решетки (например, примесью), чтобы имел место процесс захвата и коллапса экситона. Автолокализация экситонов (и, предположительно, дырок) обнаружена в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , причем краевой люминесценции нерелаксированных экситонов в нем не наблюдается. Оксид бериллия занимает *промежуточное* положение и в нем представлены признаки сосуществования свободных и самозахваченных ЭВ.

Заканчивая рассмотрение автолокализации электронных возбуждений в  $\text{BeO}$  отметим, что в некоторых классах ионных кристаллов (ЩГК, фториды ЩЗМ) подобные явления играют ключевую роль в дефектообразовании и определяют слабую радиационную устойчивость упомянутых соединений. Поэтому дальнейшее изложение материала будет посвящено различным вопросам образования и динамики дефектов в оксиде бериллия.

## 5. Дефекты решетки

Проблема взаимодействия низкоэнергетических электронных возбуждений и дефектов кристаллической решетки на протяжении многих десятилетий является одной из ключевых в физике диэлектриков и полупроводников. К настоящему времени в результате многолетних усилий большого числа научных коллективов достигнута сравнительно высокая степень изученности в вопросах автолокализации, излучательной аннигиляции и безызлучательного распада ЭВ на дефекты для кубических щелочно-галогидных кристаллов с существенно ионным типом химической связи (см., например, обобщающие работы [369, 370]). Это обусловило, помимо практической значимости, заметную роль ЩГК как модельных объектов для многих разделов современной физики твердого тела.

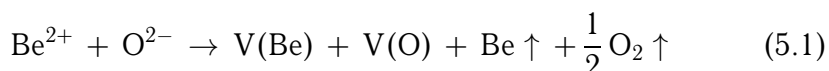
Вместе с тем, результаты исследований ряда других кристаллических систем выявили их существенные отличия от модельных ЩГК. Так, в широкозонных оксидных диэлектриках не обнаружено образование стабильных дефектов при распаде низкоэнергетических электронных возбуждений; в оксидном аналоге ЩГК – кубическом  $\text{MgO}$  – до сих пор не обнаружено явление автолокализации ЭВ, тогда как для низкосимметричных оксидных диэлектриков ( $\text{BeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  и др.) выдвинута достаточно хорошо обоснованная теоретически и экспериментально концепция существования двух каналов автолокализации ЭВ: при трансформации свободного (резонансного) экситона и в результате *рекомбинационной сборки* АЛЭ из разделенных электронов и дырок с участием дефектов. Существенные различия наблюдаются и в механизмах излучательного распада ЭВ. Широкополосная УФ-люминесценция  $\text{MgO}$  обусловлена преимущественно рекомбинацией электронов на дырочных центрах, ее характеристики испытывают заметную зависимость от типа и характеристик центров рекомбинации. Напротив, широкополосные свечения низкосимметричных оксидов имеют высокий квантовый выход и обусловлены излучательной аннигиляцией автолокализованных экситонов: два типа АЛЭ в таких оксидах обуславливают две широкие полосы люминесценции в УФ- и ВУФ-диапазонах спектра.

Гексагональный оксид бериллия (локальная симметрия  $C_{3v}$ ) занимает промежуточное положение между кубическими ЩЗО ( $\text{MgO}$ ) и низкосимметричным  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (симметрия анионных узлов  $C_{2v}$ ). В этой

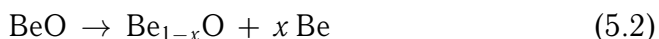
связи, характер взаимодействия низкоэнергетических ЭВ и дефектов кристаллической решетки BeO должен наследовать некоторые свойства как кубических, так и низкосимметричных оксидных систем. В сочетании с комплексом уникальных свойств это обстоятельство выдвигает BeO в ряд перспективных модельных объектов физики широкозонных диэлектриков. Кроме того, благодаря усилиям Уральской школы радиационной физики накоплен богатый фактический и концептуальный материал по фундаментальным аспектам дефектообразования и динамики электронных возбуждений. В настоящем разделе представлены основные результаты исследования точечных дефектов в оксиде бериллия.

### 5.1. Кристаллохимические аспекты дефектообразования

Для исследования влияния собственных дефектов на динамику электронных возбуждений, спектрально-люминесцентные свойства и т.п. необходимо иметь возможность управлять их концентрацией в исследуемых образцах. Один из методов заключается в изменении парциального давления компонентов ( $P(\text{Be})$  или  $P(\text{O}_2)$ ) при высокотемпературной обработке. Повышение давления одного из компонентов приводит к увеличению числа вакансий другого в кристалле, и наоборот [371–373]. Для оксида бериллия в отсутствие полей нейтронов характерен механизм дефектообразования по *Шоттки* [371]. Поэтому для идеальной решетки BeO можно записать уравнение баланса:



Стрелками обозначены покидающие объем элементы, которые выстраиваются на макродефектах (поверхности, пустоты и т.п.) либо вообще покидают решетку. Из-за различия энергий дефектообразования по анионной и катионной подрешеткам может происходить опережающий рост концентрации вакансий одного типа. В результате этого на поверхности кристалла появляется нескомпенсированный заряд (слой *Дебая*). Для простых оксидов характерной является нестехиометрия по катионной подрешетке [130], то есть наличие избыточного числа катионных вакансий. Наряду с уравнением (5.1) будет справедливо уравнение образования вакансий бериллия:



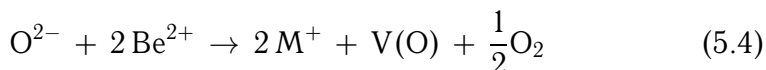
Это подтверждается также результатами изучения ионной электропроводимости и диффузии BeO [83, 87, 88, 374–377].



В присутствии примесей реакции дефектообразования могут быть изменены. Например, наличие трехвалентной примеси замещения приводит к реакции



где V(Be) – вакансия бериллия. Для одновалентной примеси замещения можно записать:



При совместном введении одно- и трехвалентных примесей возможны не только реакции (5.3), (5.4), но и (5.5):



В плане анализа кристаллохимических особенностей BeO важно определить круг наиболее вероятных примесей, входящих в решетку BeO. С точки зрения теории изоморфной взаимозаменяемости атомов и ионов [217, 218] основными факторами, определяющими возможность взаимодействия ионов в кристалле являются:

1. *Фактор различия размеров.* С уменьшением различия в ионных или ковалентных радиусах возрастает вероятность взаимозамещения.
2. *Фактор различия характера химической связи.* Вероятность взаимозамещения возрастает для элементов с близкой химической природой (или характером химической связи).
3. *Фактор различия зарядовых состояний.* Чем больше разница зарядовых состояний, тем меньше вероятность взаимозамещения таких элементов. Процесс взаимозамещения становится маловероятен при разнице зарядовых состояний, равной двум и более.
4. Для двух элементов с разными размерами процесс растворения мелкого компонента в более крупном имеет больший предел, чем в противном случае. Для элементов с разными зарядовым и состояниями более эффективно захватывается более заряженный ион примеси. Применительно к оксиду бериллия это означает, что при прочих равных условиях следует ожидать больших концентраций трехвалентных примесей, нежели одновалентных.
5. Важным фактором является сходство кристаллических структур, образуемых элементами.
6. В общем случае более вероятны реакции с сохранением числа атомов (5.5).

Первые три фактора являются самыми существенными. Наиболее вероятные примеси замещения по катионной подрешетке BeO приведены в табл. 2.1. Данные элементы являются, как показал последующий экспериментальный анализ примесного состава, наиболее характерными представителями фонового уровня концентраций примесей в оксиде бериллия.

Сопоставление ионных радиусов показывает, что для примесей первой группы периодической таблицы наиболее вероятно вхождение лития, тогда как для примесей натрия и калия не следует ожидать заметного вхождения в решетку BeO. Стоит отметить, что литий, как правило, не образует тетраэдрической координации [93], характерной для оксида бериллия. Для изовалентных примесей второй группы условия вхождения в решетку BeO должны быть, с точки зрения компенсации избыточного заряда, наиболее благоприятными. Однако сопоставление ионных радиусов показывает, что вероятность заместить бериллий для примеси кальция крайне низка. Можно ожидать наличие примеси магния и цинка. Для примесей третьей группы (бор и алюминий) вероятность вхождения в решетку оксида бериллия максимальна. Особенно это касается примеси бора, который к тому же присутствует как сопутствующая примесь в бериллий содержащем сырье и не может быть достаточно эффективно отфильтрован [2]. Для примесей с большим зарядовым состоянием очень мало шансов для вхождения в решетку BeO. Однако в работе [2] приводятся данные о незначительном вхождении BeO фосфора и кремния, а Макаров [217] указывает на то, что химически неиндифферентный  $\text{Si}^{4+}$  также может входить в решетку BeO. Для анионной подрешетки BeO, вследствие ГПУ, вероятность вхождения примесей крайне мала. Возможно преднамеренное введение фтора [378]. Не следует исключать из рассмотрения возможность вхождения примеси азота [379].

### 5.2. Собственные и примесные точечные дефекты

Необлученные кристаллы BeO диамагнитны, прозрачны в широком спектральном диапазоне 1.5–9.5 эВ. Дорadiационные *ростовые* дефекты не проявляются ни в оптических спектрах, ни в спектрах электронного парамагнитного резонанса. Исключение составляет  $\text{Cu}^{2+}$ -центр, полученный в BeO после введения меди методом термодиффузии [380]. После радиационного воздействия в оксиде бериллия зарегистрировано значительное количество дефектов, в том числе активных в ЭПР спектрах. Наведенные спектры ЭПР и оптического поглощения (ОП) появляются вследствие захвата дефектами носите-

лей заряда после радиационного воздействия на BeO рентгеновским излучением, гамма-квантами, электронами, нейтронами и др. [381]. Большинство дефектов было идентифицировано радиоспектроскопическими методами (ЭПР, ДЭЯР).

В природе существует лишь один стабильный изотоп бериллия  ${}^7_4\text{Be}$  со спином ядра  $3/2$  [382], что в совокупности с достаточно простой, но низкосимметричной кристаллической структурой создает благоприятные условия для изучения дефектов магниторезонансными методами. Дополнительная информация (особенно для дырочных центров) получена из спектров наведенного ОП. Рассмотрим номенклатуру собственных и примесных точечных дефектов в BeO, их особенности и модельные представления, развитые на основе данных методов, табл. 8.4. Основные характеристики идентифицированных точечных дефектов оксида бериллия сведены в табл. 8.4.

### 5.2.1. Дефекты катионной подрешетки

**$\text{B}^{2+}$ -центр.** Ион бора гетеровалентно замещает регулярный катион в оксиде бериллия. При облучении переходит в двухвалентное состояние. Электрон захватывается на разрыхляющую  $sp$ -гибридную орбиталь, расположенную в направлении связи Be—O [334]. При комнатной температуре электрон локализуется между ионом бора и экваториальным анионом. Вклад отношения  $p$  к  $s$  отклоняется от тетраэдрической конфигурации и составляет 2.64 вместо 3. Связь бериллий–кислород, захватившая электрон удлиняется, а угол связи уменьшается от  $109$  до  $105^\circ$ . Идентификация  $\text{B}^{2+}$  проведена методом ЭПР кристаллов, облученных при комнатной температуре электронами с энергией 6 МэВ [334]. Спектр ЭПР  $\text{B}^{2+}$ -центра приведен на рис. 5.1, а. Группа из четырех линий обусловлена взаимодействием неспаренных электронов с ядрами  ${}^{11}\text{B}$ , а группа из семи линий – с ядрами  ${}^{10}\text{B}$ . Спин-гамильтониан имеет вид:

$$\hat{H} = \beta \mathbf{H} \tilde{g} \mathbf{S} + \mathbf{I} \tilde{A} \mathbf{S}. \quad (5.6)$$

Тензоры  $\tilde{g}$  и  $\tilde{A}$  аксиально симметричны и имеют одинаковые направления аксиальных осей, совпадающих с направлением связи B—O. Константы спин-гамильтониана для  ${}^{11}\text{B}$  приведены в табл. 8.4. Изотропная часть константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) составляет 91 Гс, а анизотропная – 31 Гс.

**$\text{B}^{2+}$  (oct)-центр.** Ион  $\text{B}^{2+}$ , расположенный в октаэдрическом междоузлии [332]. Идентифицирован методом ЭПР ( $Q$ -полоса) в кристаллах, облученных быстрыми нейтронами (флюенс  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ) при

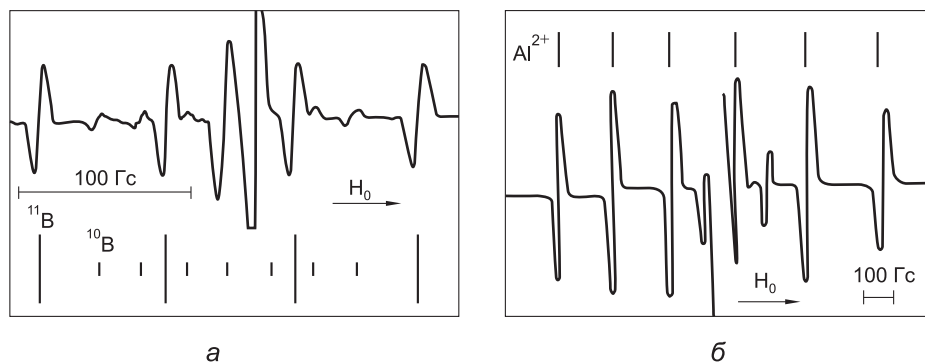


Рис. 5.1. Спектры ЭПР кристаллов оксида бериллия с гетеровалентными примесями, измеренные при  $T = 300$  К в  $X$ -полосе:  $a$  –  $B^{2+}$ -центр в  $BeO:B$  (облучение 6 МэВ-электронами при 300 К [334]);  $б$  –  $Al^{2+}$ -центр в  $BeO:Al$  (рентгеновское облучение при 300 К [383])

$T = 77$  К. Расчет для различных зарядовых состояний бора указывает на сильную локализацию неспаренного электрона [332].

**$Al^{2+}$ -центр.** Ион  $Al^{3+}$  гетеровалентно замещает регулярный катион оксида бериллия. При облучении переходит в двухвалентное состояние. Электрон локализуется на разрыхляющей орбитали между Al и O только в неосевых связях. Попытки заселить осевые связи путем нагрева до  $T = 370$  К не привели к успеху. Аксиальная ось  $g$ -тензора приблизительно параллельна связи Al–O. Изотропная часть СТВ составляет 187 Гс, а анизотропная: 21 Гс. Центр  $Al^{2+}$  имеет большую долю  $s$ -состояний в волновой функции, чем  $B^{2+}$ -центр. Идентификация проведена методом ЭПР в  $X$ -полосе при 300 К после облучения рентгеновским излучением [383], рис. 5.1, б.

**$Cu^{2+}$ -центр.** Ион  $Cu^{2+}$  изовалентно замещает регулярный катион. Сигнал ЭПР от  $Cu^{2+}$ -центра наблюдается без предварительного возбуждения ионизирующим излучением [380, 384, 385]. Облучение рентгеновскими лучами при  $T = 300$  К никак не влияет на сигнал ЭПР от этого центра. Данный центр не является характерным для оксида бериллия, поскольку примесь меди естественным путем не входит в решетку  $BeO$  в достаточных количествах. В работе [380] медь вводили в кристаллы  $BeO$  посредством диффузии из расплавленного металла в графитовом тигле при температуре  $T = 1300$ – $1700$  °С в течение 24–80 часов. Такая обработка сильно воздействует на поверхность кристалла, делая ее непригодной для оптических исследований.

**$Zn^{2+}$ -центр.** Ион  $Zn^{2+}$  изовалентно замещает регулярный катион оксида бериллия. Из-за значительного расхождения их ионных радиусов ( $r(Zn^{2+})/r(Be^{2+}) = 2.5$ ) возникает искажение решетки, катион-

ный узел приобретает эффективный положительный заряд, увеличивая тем самым сечение захвата электрона на  $s$ -оболочку цинка. Центр идентифицирован методом ЭПР ( $X$ -полоса) в облученных при  $T = 77$  К рентгеновским излучением кристаллах BeO:Zn [368, 386]. При комнатной температуре  $Zn^+$ -центр термически разрушается. Эффективно обесцвечивается нефiltroванным светом видимого диапазона [368]. Следует отметить схожесть с  $Zn^+$ -центром в кальците [387]. Спектр ЭПР данного центра приведен на рис. 5.2. Интенсивная одиночная

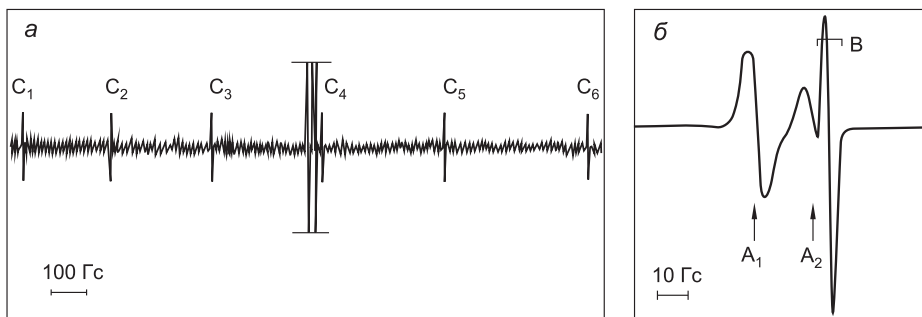


Рис. 5.2. Спектр ЭПР кристалла BeO:Zn при  $T = 77$  К (а) ( $C_1$ – $C_6$  – компоненты сверхтонкой структуры от  $^{67}Zn$ , центральная часть ограничена по амплитуде); центральная часть спектра (б) ( $A_1$ – $A_2$  – линии  $V_B$ ,  $B$  – линия  $Zn^+$ -центра) [386]

линия с  $g = 2.0008 \pm 0.0005$  и полушириной 2.4 Гс является изотропной. Секстет слабых (около 0.7 % от интенсивности основной линии) линий равной интенсивности, но неэквидистантных, является также изотропным. Основная интенсивная линия обусловлена ионом цинка с нулевым ядерным спином, тогда как секстет линий обусловлен изотопом  $^{67}Zn$  (естественная распространенность 4.11 %) со спином ядра 5/2. Спин-гамильтониан имеет вид:

$$\hat{H} = g\beta\mathbf{H}\hat{S}_z + hA\hat{S}_z\hat{I}_z + \frac{hA}{2}(S_+I_- + S_-I_+). \quad (5.7)$$

Оценка константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ)  $A$  проведена из анализа вклада в энергетические уровни третьего члена ( $I = 5/2$ ,  $S = 1/2$ ) во втором порядке теории возмущения:  $A = 901 \pm 5$  МГц [386].

**$V^-$ -центр.** Данный центр представляет собой изолированную катионную вакансию, захватившую дырку на одном из окружающих ее анионов [333, 388–390]. Спектр ЭПР представлен на рис. 5.3. При температуре  $T = 1.5$  К дефект наблюдается в двух различных конфигурациях: *осевая* (А) и *неосевая* (В), где дырка локализована на аксиальном или экваториальном анионе. Угловые зависимости линий

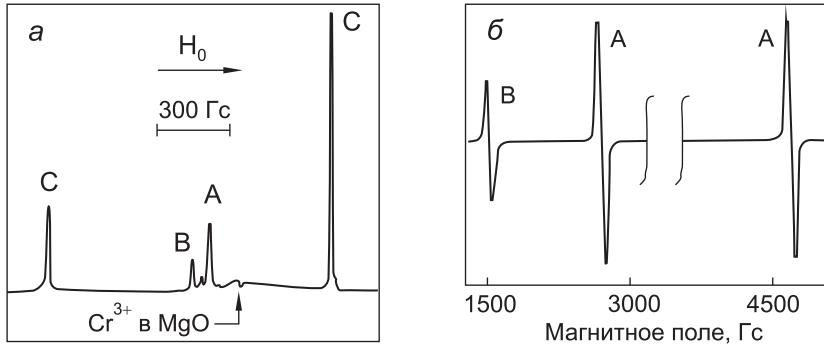


Рис. 5.3. Спектры ЭПР кристалла BeO: *a* – спектр измерен при  $T = 1.5$  К в  $Q$ -полосе ( $\mathbf{H} \parallel \mathbf{C}$ ) после облучения кристалла электронами (3 МэВ, 300 К): А – осевой и В – неосевой  $V^-$ -центры; С –  $V^0$ -центр [391]; *б* – спектр измерен при  $T = 10$  К в  $X$ -полосе ( $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{C}$ ) после рентгеновского облучения (40 кВ, 300 К) [392]

А и В, показанные на рис. 5.3, описаны спин-гамильтонианом:

$$\hat{\mathcal{H}} = \mu_B \hat{H} \tilde{g} \mathbf{S}, \quad (5.8)$$

где  $S = 1/2$ ;  $\tilde{g}$  – аксиальный тензор. Главная ось  $g$ -тензора для осевой конфигурации параллельна оси  $\mathbf{C}$ ; симметрия осевого центра  $V^-$ :  $C_{3v}$ . Для неосевого  $V^-$ -центра главная ось  $g$ -тензора лежит в плоскости  $(1\bar{2}10)$  параллельно одному из неосевых направлений BeO. Симметрия неосевого центра  $C_s$ . Из-за влияния кристаллического поля осевая и неосевая конфигурация захваченных дырок слегка различаются по энергии. При  $T = 1.5$  К преимущественно заселена осевая конфигурация. Повышение температуры приводит к увеличению частоты термоактивированных прыжков дырки между анионами, окружающими вакансию бериллия. В результате разница заселенностей обеих конфигураций уменьшается и наблюдается лишь одна линия ЭПР с  $\langle g \rangle = 2.0118 \pm 0.0001$ . Частота прыжков при  $T = 300$  К около 10 ГГц. Молекулярный ион  $O^{2-}$  не зарегистрирован.

**$V^0$ -центр.** Данный центр представляет собой катионную вакансию, захватившую две дырки. Последние локализуются на двух из четырех анионах, окружающих вакансию бериллия. Спектр ЭПР  $V^0$ -центра в  $Q$ -полосе приведен на рис. 5.3, *a* (линия С). Угловые зависимости линий ЭПР хорошо описываются спин-гамильтонианом с  $S = 1$ :

$$\hat{\mathcal{H}} = \mu_B (g_{xx} H_x + g_{yy} H_y + g_{zz} H_z) + D \left( S_z^2 - \frac{1}{3} S(S + 1) \right) + E(S_x^2 - S_y^2). \quad (5.9)$$

Экспериментально измеренные параметры приведены в табл. 8.4.

Синглетное состояние  $V^0$ -центра является основным. Расстояние между ионами кислорода равно  $2.98 \text{ \AA}$ , что больше расстояния между анионами неискаженной решетки  $2.71 \text{ \AA}$ . Это свидетельствует об удалении анионов от вакансии [333].  $V^0$ -центр образован двумя связанными обменным взаимодействием анионами, расположенными около катионной вакансии в базовой плоскости кислородного тетраэдра. Молекулярный ион  $O_2^{2-}$  не образуется.

В работах [392, 393] изучен спектр ЭПР  $V^0$ -центра в  $X$ -полосе. Для увеличения диапазона изменения концентраций  $V^0$ -центров было использовано также облучение кристаллов  $BeO$  нейтронами в диапазоне флюенсов  $10^{17} - 10^{19} \text{ см}^{-2}$ . Существенной деталью этого спектра является наличие новой линии В, рис. 5.3, не обнаруженной ранее в исследованиях [333, 389–391]. На рис. 5.4 приведены угловые зависимости линий А спектра при вращении магнитного поля в плоскостях  $(1\bar{2}10)$ ,  $(10\bar{1}0)$ .

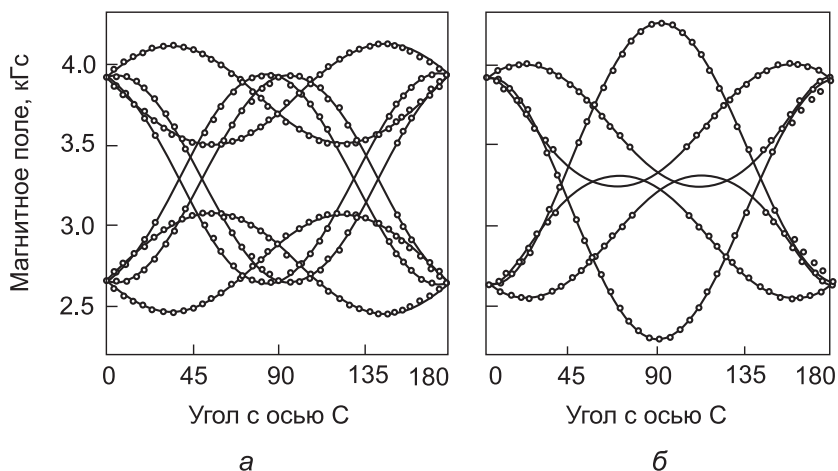


Рис. 5.4. Угловые зависимости линий А ЭПР спектра  $V^0$ -центра при вращении магнитного поля в плоскостях  $(1\bar{2}10)$  (а) и  $(10\bar{1}0)$  (б), измеренные при  $T = 10 \text{ K}$ . Точки обозначают экспериментальные данные, сплошные линии соответствуют результатам расчета [392, 393]

Исходя из того, что линия В связана с  $V^0$ -центром и находится в низкопольной части спектра, можно предположить, что она отражает так называемые запрещенные  $\Delta M_S = 2$  переходы в триплетном парамагнитном центре  $V^0$ . Известно, что при высокой напряженности поля, когда квантовые числа  $M_S = 1, 0, -1$  соответствуют собственным функциям спин-гамильтониана, переходы  $\Delta M_S = 2$  запрещены. Однако при низкой напряженности поля волновые функции систе-

мы представляют собой линейные комбинации волновых функций, соответствующих высоким полям [392, 393]. Обычное правило отбора  $\Delta M_S = 1$  в данном случае неприменимо, т. к. отдельным состояниям нельзя приписать определенные значения  $M_S$ . Поэтому становятся возможными переходы, которые с точки зрения высокопольного спектра ЭПР могут быть названы  $\Delta M_S = 2$  переходами. На рис. 5.5 приведены экспериментальные угловые зависимости линии В спектра ЭПР  $V^0$ -центра и расчетные кривые для  $\Delta M_S = 2$  переходов в  $V^0$ -центре с параметрами спин-гамильтониана из [333].

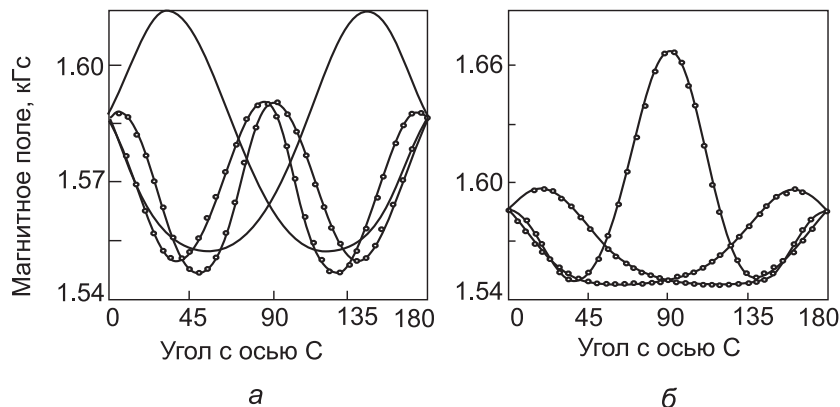


Рис. 5.5. Угловые зависимости линий В ЭПР спектра  $V^0$ -центра при вращении магнитного поля в плоскостях  $(1\bar{1}210)$  (а) и  $(10\bar{1}10)$  (б), измеренные при  $T = 10$  К. Точки обозначают экспериментальные данные, сплошные линии соответствуют результатам расчета для  $\Delta M_S = 2$  переходов [392]

**$V_B$ -центр.** После облучения кристаллов гамма-излучением наблюдается спектр ЭПР при комнатной температуре, очень похожий по  $g$ -факторам и сверхтонкой структуре на спектр от  $V^-$ -центра при температуре жидкого гелия. Этот спектр отнесен к  $V^-$ -центру, ассоциированному с трехвалентной примесью  $B^{3+}$ , которая занимает один из ближайших катионных узлов. Идея о присутствии примесного иона бора была использована для объяснения стабильности дырки на одиночном кислороде при комнатной температуре [394], рис. 5.6. Это предположение подтверждено методом ДЭЯР.

Можно выделить два типа центров (*осевой*, ось  $g$ -тензора приблизительно направлена вдоль оси **C**, и *неосевой* – ось  $g$ -тензора составляет угол  $109^\circ$  с осью **C**). Возбуждение кристаллов оксида бериллия поляризованным рентгеновским синхротронным излучением (**E**  $\parallel$  **C**) дало возможность осуществить селективное заселение неосевой конфигурации  $V_B$ -центра [351]. Одним из фактов, подтверждающих это, являются данные спектрально-кинетических измерений с использова-



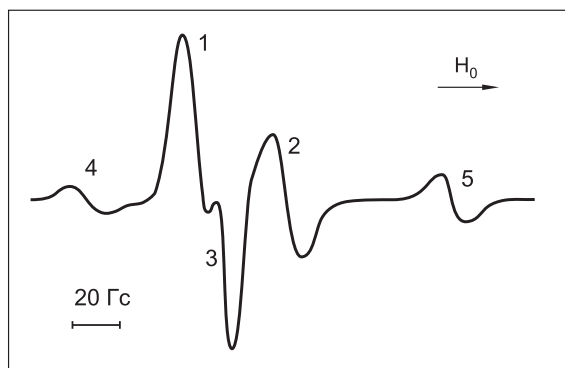


Рис. 5.6. ЭПР спектр кристалла BeO ( $H_0 \parallel C$ ), измеренный при  $T = 300$  K после рентгеновского облучения. Идентифицированы парамагнитные центры: 1 –  $V_B$  (неаксиальный), 2 –  $V_B$  (аксиальный), 3 –  $V^-$ , 4 –  $B^{2+}$  и 5 –  $Al^{2+}$  [394]

нием техники оптической спектроскопии с субнаносекундным разрешением. При возбуждении BeO поляризованным синхротронным излучением ( $E \parallel C$ ) в кинетике свечения наблюдается короткий экспоненциальный компонент ( $\tau = 2.0$  нс), который связывают с избирательным возбуждением короткоживущего дырочного центра в неосевой конфигурации [351]. При ( $E \perp C$ ) этот компонент практически отсутствует, рис. 5.7.

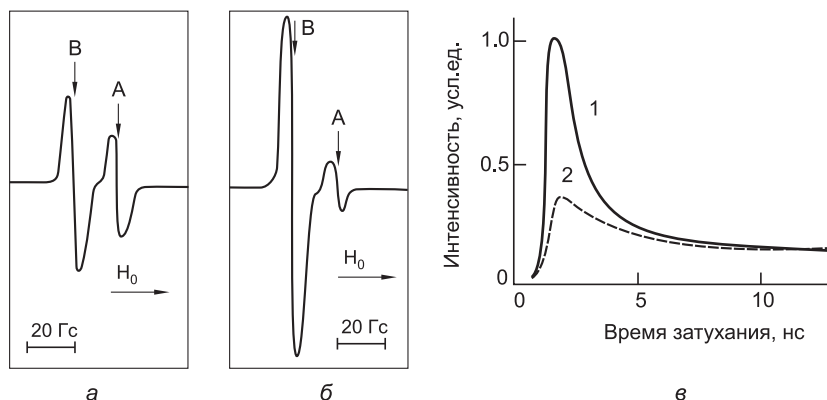


Рис. 5.7. ЭПР сигнал от аксиального А и неаксиального В  $V_B$ -центра в BeO, измеренный после облучения неполяризованным рентгеновским (а) и синхротронным (б) излучениями. Кинетика затухания люминесценции ориентированных кристаллов BeO (в) после возбуждения поляризованным синхротронным излучением ( $E \parallel C$ ) (1) и ( $E \perp C$ ) (2) [351]

В этих же кристаллах детектируется спектр ЭПР, соответствующий изолированным электрически нейтральным парамагнитным цен-

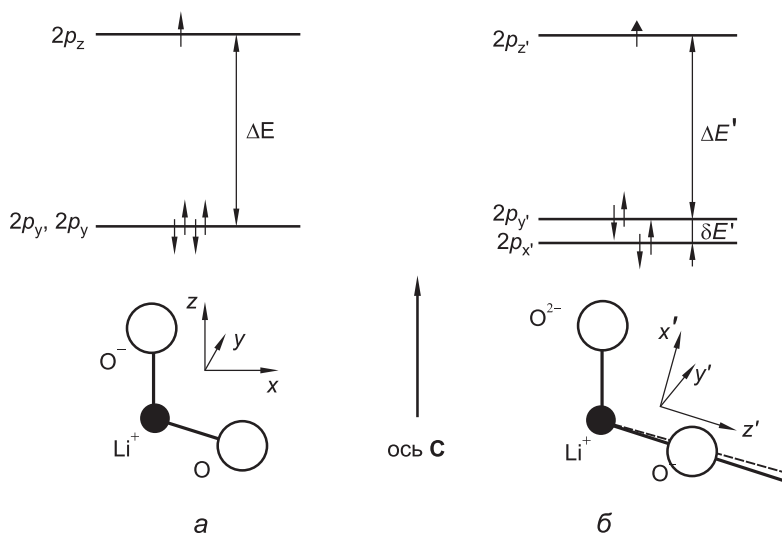


Рис. 5.8. Схематическое представление осевого (а) и неосевого (б)  $[\text{Li}]^0$ -центра с диаграммой энергетических уровней [335]. Пунктир обозначает неискаженное направление связи в кристалле.  $\Delta E = 0.75$  эВ,  $\delta E = 87.5$  мэВ

трам  $\text{B}^{2+}$ . Таким образом, в кристаллах  $\text{BeO}$  часть примеси бора существует в виде изолированных ионов  $\text{B}^{3+}$  (до облучения), а часть этих ионов ассоциирована с катионными вакансиями, рис. 5.7.

В работе [394] сообщается также об исследовании методом ЭПР-ДЭЯР кристаллов, облученных быстрыми нейтронами ( $E > 1$  МэВ), флюенс около  $10^{18} \text{ см}^{-2}$ . Отожженные до 770 К кристаллы содержали дырочный центр, состоящий из локализованной на анионе дырки, в ближайшем окружении которой присутствовали две катионные вакансии (одна из которых расположена на оси **C**).

**$[\text{Li}]^0$ -центр.** Данный центр представляет собой ион лития, гетеровалентно заместивший регулярный катион. Под действием рентгеновского излучения дырка захватывается на один из ионов кислорода, окружающих  $\text{Li}^+$ , в результате образуется ион  $\text{O}^-$  [331, 335]. Дырка может быть локализована как на аксиальном, так и на экваториальном анионах, причем аксиальная конфигурация энергетически более выгодна, рис. 5.8. В кристаллическом поле дефекта происходит расщепление  $2p$ -орбиталей аниона. В аксиальной конфигурации  $2p_z$ -орбиталь отстоит от  $2p_x$ - и  $2p_y$ -орбиталей на 1.75 эВ, а в неаксиальной конфигурации последние две орбитали расщепляются ( $\delta = 87.5$  мэВ). Неаксиальная конфигурация  $[\text{Li}]^0$ -центра заселяется дыркой под действием термического возбуждения. Отношение интенсивностей линий ЭПР аксиальной ( $I_a$ ) и неаксиальной ( $I_e$ ) конфигураций описывается

выражением

$$I_e/I_a \sim \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (5.10)$$

где  $\Delta E$  – разница энергий аксиального и неаксиального уровней. При повышении температуры  $g$ -тензор становится все более изотропным, отображая рост заселенности неосевой позиции. Однако полной изотропности не возникает, так как центр термически разрушается при температурах около 500 К.

### 5.2.2. Дефекты анионной подрешетки

**F<sup>2-</sup>-центр.** Ион фтора, гетеровалентно заместивший регулярный анион оксида бериллия. Во время облучения происходит захват электрона в дополнение к замкнутым оболочкам и насыщенным связям. Волновая функция добавочного электрона локализована преимущественно на двух из трех экваториальных ядер бериллия, окружающих ион фтора, с небольшой плотностью на ионе фтора. Преимущественная локализация на катионах, а не на примеси естественна, поскольку низшая свободная разрыхляющая орбиталь между фтором и бериллием имеет значительную энергию [378]. Сверхтонкая структура спектра ЭПР в области 1.3–400 К показывает переход от взаимодействия с двумя экваториальными бериллиевыми ядрами к взаимодействию с тремя экваториальными ядрами при высоких температурах. Для средней частоты прыжков получено выражение

$$\langle \nu \rangle = \nu_0 + C T, \quad (5.11)$$

где  $\nu_0 = 20$  МГц;  $C = 3 \times 10^6 \text{ с}^{-1} \text{ К}^{-1}$ . Переход к взаимодействию с тремя ядрами наблюдается в интервале от  $T = 8$  К до температур выше комнатной. При 300 К  $\nu \sim 10$  ГГц, то есть порядка частоты прыжков V<sup>-</sup>-центра. Результаты качественно объясняются с точки зрения собственных состояний, образующихся из линейной комбинации трех двухбериллиевых состояний. Низкий барьер между этими состояниями приводит к существенной величине туннелирования, которое связывает неискаженные состояния, в то время как большие случайные напряжения в кристалле стремятся разъединить их. Наблюдаемая более низкая симметрия центра по сравнению с симметрией  $C_{3v}$  в регулярном узле Ве объясняется комбинацией двух эффектов: лиганд-лигандным разрыхлением и лиганд-лигандным связыванием [378]. Спектр ЭПР X-полосы при  $T = 4.2$  К состоит из мощного дублета с центром около  $g = 2$  и с расщеплением на 775 Гс, рис. 5.9. Каждый компонент дублета расщеплен на семь линий с расстоянием

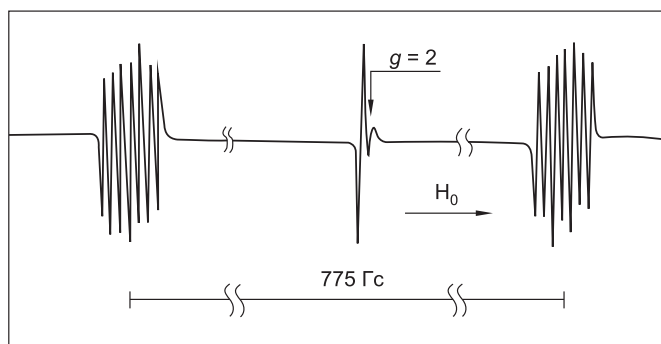


Рис. 5.9. Спектр ЭПР  $\text{BeO:F}$ , измеренный в  $X$ -полосе при  $T = 1.3 \text{ K}$  ( $\mathbf{H} \parallel \mathbf{C}$ ) после рентгеновского облучения. Две группы линий с расстоянием между ними  $775 \text{ Гс}$  обусловлены  $\text{F}^{2-}$ -центрами [378]

между ними  $18 \text{ Гс}$ . При более высоких температурах, когда электрон взаимодействует уже с тремя ядрами бериллия, расщепление переходит в 10-кратное с тем же самым расстоянием между крайними линиями [378]. Оптических проявлений данного центра не обнаружено, возможно он не проявляет оптическую активность в  $\text{BeO}$  [395]. В отечественных монокристаллах  $\text{BeO}$ , преднамеренно не легированных примесью фтора, данный центр не встречается.

**$\text{F}^+$ -центр.** Представляет собой анионную вакансию, захватившую электрон. В кристаллах  $\text{BeO}$  данный центр идентифицирован методом ЭПР-ДЭЯР [396, 397] после облучения быстрыми нейтронами при  $T = 300 \text{ K}$ . Спектр ЭПР, рис. 5.10, состоит из 13 линий с промежутком между ними  $4 \text{ Гс}$ . Спектр легко насыщается при комнатной температуре. Ширина спектра при произвольной ориентации маг-

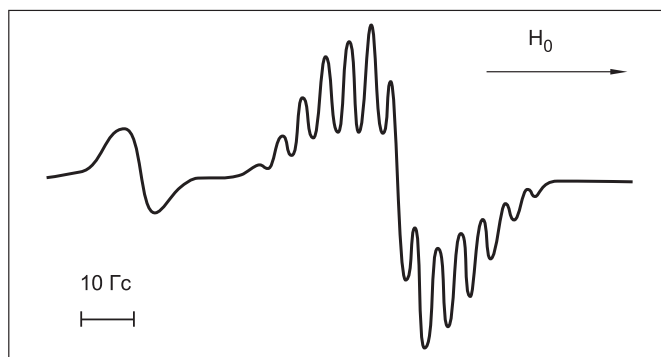


Рис. 5.10. Спектр ЭПР  $\text{V}^-$  и  $\text{F}^+$ -центров  $\text{BeO}$ , измеренный при  $T = 300 \text{ K}$  в  $Q$ -полосе [396]

нитного поля почти не меняется, но разрешение резко падает. Такая картина обусловлена сверхтонким взаимодействием с четырьмя почти эквивалентными ядрами Be, имеющими спин  $3/2$ ,  $g$ -фактор изотропен и равен 2.0030. Экспериментально полученное распределение электронной плотности указывает на большую локализацию электрона  $F^+$ -центра в BeO по сравнению с электронной плотностью такого же центра в MgO [398, 399].

**F-центр.** Представляет собой анионную вакансию, захватившую два электрона и имеющую нулевой эффективный электрический заряд. Данный центр диамагнитен, в спектрах ЭПР не проявляется. Идентифицирован оптическими методами [371, 400, 401].

### 5.3. Комплексные дефекты

#### 5.3.1. Дивакансионные дефекты

**$P^-$ -центр.** Известно, что парамагнитный центр  $P^-$  в простых оксидах представляет собой анионно-катионную дивакансию, захватившую электрон [402]. Этот центр можно представить себе как модифицированный  $F^+$ -центр, у которого отсутствует один из катионов, окружающих кислородную вакансию.

При исследовании методом ЭПР номинально-чистых кристаллов BeO, облученных нейтронами в диапазоне флюенсов  $10^{16}$ – $10^{19}$  см $^{-2}$ , были зарегистрированы лишь сигналы ЭПР от  $F^+$ - и  $V^-$ -центров, рис. 5.11, идентифицированные ранее в [333, 396]. При термическом отжиге упомянутых дефектов методом неизотермической релаксации, было зафиксировано образование нового центра. При температурах выше  $T = 600$  К спектр ЭПР претерпевает существенные изменения. Дальнейший отжиг позволил предположить, что кроме одиночного сигнала от  $V^-$ -центра и 13-и компонентной сверхтонкой структуры  $F^+$ -центра в спектре появился новый сигнал (рис. 5.11), состоящий из 10 компонентов с соотношением интенсивностей [400]:

$$1 : 3 : 6 : 10 : 12 : 12 : 10 : 6 : 3 : 1$$

Поскольку суперпозиция нескольких сигналов от различных центров дает довольно сложный спектр, мы приводим на рис. 5.11 также разностный спектр, полученный с помощью ЭВМ. Из спектра с суперпозицией  $F^+$  и нового центра (после отжига при  $T = 660$  К, когда  $V^-$ -центры исчезают) вычитали исходный спектр ( $F^+$ -,  $V^-$ -центр). На разностном спектре 10-и компонентная структура видна более четко, инвертированная линия относится к  $V^-$ -центру в исходном спектре.

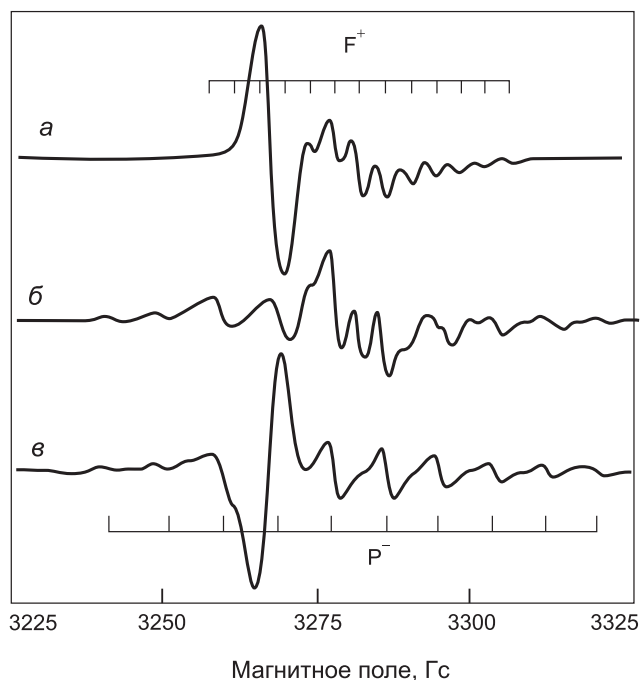


Рис. 5.11. Спектр ЭПР  $P^-$ -центра  $\text{BeO}$ , измеренный при  $T = 300 \text{ K}$  в  $X$ -полосе  $[400]$

Тщательные угловые измерения не показали какой-либо угловой зависимости линий нового центра. В этой связи было высказано предположение об образовании  $P^-$ -центра в  $\text{BeO}$   $[400]$ .

Можно привести следующие аргументы, подтверждающие, что 10-и компонентный сигнал ЭПР относится к  $P^-$ -центру.

- Структура  $P^-$ -центра (отсутствие одного из катионов, окружающих  $F^+$ -центр) подразумевает сверхтонкое взаимодействие с оставшимися тремя ионами  $\text{Be}^{2+}$  (спин ядра  $3/2$ , распространенность в природе 100%). Такое сверхтонкое взаимодействие должно характеризоваться 10-и компонентной структурой спектра ЭПР (суммарный ядерный спин 9) и распределением интенсивностей:

$$1 : 3 : 6 : 10 : 12 : 12 : 10 : 6 : 3 : 1$$

- В связи с избыточным отрицательным зарядом катионной вакансии электронная плотность смещается в направлении трех оставшихся катионов, что должно в результате приводить к увеличению значения константы сверхтонкой структуры. В данном случае для  $P^-$ -центра мы имеем 9 Гс между компонентами СТС (для сравнения константа СТС  $F^+$ -центра в тех же условиях составляет 4 Гс).

• Как и в  $F^+$ -центре, электрон, захваченный на  $P^-$ -центре, должен находиться главным образом в  $S$ -состоянии. Понижающий симметрию компонент кристаллического поля представлен соседствующей катионной вакансией, должен иметь небольшое влияние и приводить к незначительному изотропному сдвигу  $g$ -фактора. В данном случае  $g(F^+) = 2.0030$ ,  $g(P^-) = 2.0026$ . Анализируя схожую ситуацию в  $MgO$ , авторы [402] заключают, что электрон, проводя большую часть своего времени на орбиталях соответствующих катионов, не будет в чисто  $S$ -состоянии. Вклады от других состояний катионов должны усиливаться смещением электронной плотности из центра анионной вакансии к катионам и поляризацией последних. Таким образом,  $g$ -фактор должен иметь соответствующую анизотропию, однако, как указывают [403], в  $X$ -диапазоне  $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$ ,  $g_{zz}$  для  $P^-$ -центра обычно не разрешаются (хотя могут быть разрешены в  $Q$ -диапазоне).

Как уже отмечалось, наблюдаемая величина сдвига  $g$ -фактора для  $P^-$ -центра относительно  $g$ -фактора  $F^+$ -центра для кристаллов  $BeO$  составляет  $\Delta g = -0.0004$ . Теория, которая могла бы детально описать значения  $g$ -фактора  $P^-$ -центра, отсутствует, хотя, как указывается в [402], можно ожидать качественное сходство с  $F^+$ -центрами. Для  $F^+$ - и  $P^-$ -центров мы имеем положительный сдвиг  $g$ -факторов относительно  $g$ -фактора свободного электрона. Он должен быть меньше для  $P^-$ -центра, так как обусловлен конфигурационным смешиванием с  $O^-$  зарядо-переносными состояниями [404], а  $P^-$ -центр отрицательно заряжен и будет *выталкивать* электроны от ближайших соседних анионов. В ряду простых кубических оксидов  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$  наблюдается увеличение  $\Delta g$  между  $P^-$ - и  $F^+$ -центрами (табл. 5.1).

Из табл. 5.1 видно, что  $BeO$  закономерность не нарушает. Аналогичное превращение сигнала ЭПР ( $13 \rightarrow 10$ ) при облучении керамических нестехиометрических иодсодалитов интерпретируется в [405] как переход от локализации электрона в ячейках, содержащих четыре иона  $Na^+$  (спин  $3/2$ , распространенность 100%), к локализации в структурах с тремя ионами  $Na^+$ .

Таблица 5.1  
Сдвиг  $g$ -фактора  $P^-$ -центра  
относительно  $g$ -фактора  
 $F^+$ -центра в простых  
оксидах

Оксид	$\Delta g$	Источник
$BeO$	0.0004	[400]
$MgO$	0.0015	[402]
$CaO$	0.0021	[402]
$SrO$	0.0029	[402]

$P^-$ -центр был зарегистрирован впервые в нейтроннооблученных кристаллах  $BeO$  [400]. На рис. 5.12 представлены зависимости интенсивности сигнала ЭПР  $P^-$ -центра от температуры отжига.

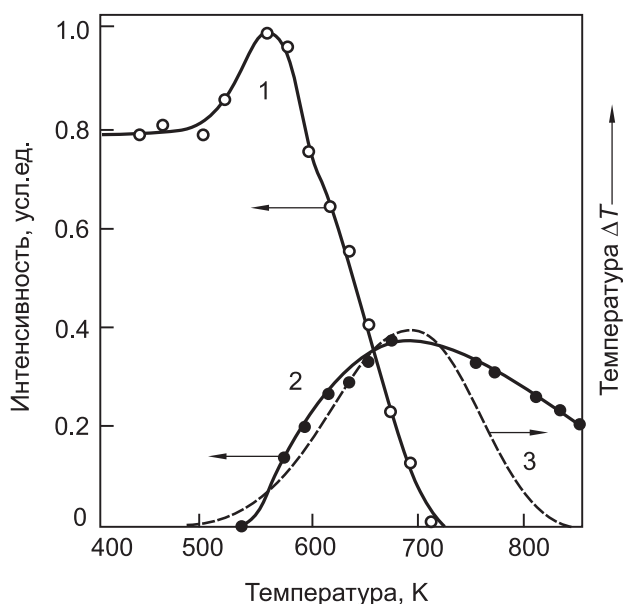


Рис. 5.12. Зависимость от температуры отжига интенсивности сигналов ЭПР парамагнитных центров  $V^-$  (1) и  $P^-$  (2). Дифференциальный термический анализ процесса отжига (3) [34]

Его образование происходит одновременно с отжигом радиационных  $V^-$ -центров по ионному механизму (650–750, К). Естественно предположить связь между этими процессами. Так, в [402] для  $MgO$  предлагается следующий механизм создания  $P^-$ -центров: термически активированное движение катионной вакансии к  $F^+$ -центру, их объединение с образованием  $P^-$ -центра. В случае  $BeO$  этот механизм не реализуется, т. к. ему противоречат экспериментальные данные:

- при отжиге не наблюдается уменьшение концентрации  $F^+$ -центров;
- установлено [204], что вакансии бериллия становятся подвижны только при температуре выше 1600 К.

Гипотеза [34] о механизме образования парамагнитного центра  $P^-$  базируется на следующих положениях.

1. Отклоняя механизм создания  $P^-$ -центра путем миграции и объединения вакансий при отжиге, предполагается, что анионно-катионная дивакансия существует до отжига и образуется при нейтронном облучении. Отсутствие ЭПР сигнала  $P^-$ -центра после облучения свидетельствует о том, что она находится в диамагнитном состоянии.

2. Появление дивакансии в кристаллической структуре вюрцита фактически означает слияние трех (если дефект ориентирован вдоль



оси **C**) или четырех (при образовании дивакансии вдоль химической связи бериллий–базовый кислород) октаэдрических междоузлий. Эта полость могла бы служить *резервуаром* для хранения катионов бериллия, выбитых из регулярных узлов решетки оксида бериллия.

3. При  $T > 600$  К междоузельные ионы бериллия становятся подвижны, т.е. освобождают указанную выше полость и мигрируют к изолированным катионным вакансиям ( $V^-$ -центрам) с последующей аннигиляцией катионных френкелевских пар дефектов.

4. Свободная анионно-катионная дивакансия захватывает электрон в результате ионных и рекомбинационных процессов при отжиге. При этом образуется парамагнитный  $P^-$ -центр.

Приведенная гипотеза соответствует комплексу экспериментальных данных по отжигу парамагнитных центров в BeO, дифференциальному термическому анализу (рис. 5.12) и позволяет непротиворечиво объяснить механизм создания парамагнитных  $P^-$ -центров в оксиде бериллия.

Отжиг  $P^-$ -центров происходит монотонно в диапазоне температур 800–1000 К, причем четко выраженного перегиба кривой отжига нет. По-видимому, происходит перестройка структуры, так как в этом температурном интервале возможно движение кислородных интерстициалов, кроме того, дополнительное рентгеновское облучение после отжига не восстанавливает  $P^-$ -центры (равно как и другие собственные парамагнитные центры).

### 5.3.2. Примесные ионы внедрения

Другим методом создания радиационных дефектов является ионная имплантация. Однако создаваемые этим методом радиационные дефекты уже не могут быть рассмотрены только лишь как прямое следствие элементарных актов взаимодействия налетающих ускоренных частиц с атомами образца-мишени. При обсуждении таких дефектов необходимо различать первичные и вторичные эффекты. Наблюдаемые после облучения радиационно-стимулированные явления диффузии, перезарядки парамагнитных центров и т.п. обычно являются результатом вторичных эффектов. К первичным эффектам относят следующие процессы: 1) возбуждение электронной подсистемы, причем для частиц с энергией около 1 МэВ/нуклон на это расходуется более 90 % начальной энергии (например, для ионов  $He^+$  с энергией 4.6 МэВ в мишени BeO электронные потери составляют 99 %); 2) образование первичных точечных дефектов, распределенных неравномерно вдоль траектории пробега иона; максимум концентрации приходится на область, где доминирующими являются потери энергии

иона в результате взаимодействия с ядерной подсистемой мишени — конец проективного пробега; 3) останов и накопление имплантированных ионов в мишени в зоне останова, что может вызвать значительные напряжения в решетке, оказывающие влияние на процессы формирования дефектной структуры. Наиболее существенным являются последствия диссипации электронных возбуждений высокой плотности в локальном объеме кристалла, ограниченном глубиной проективного пробега.

**Ионы дейтерия.** Цикл работ [406–410] посвящен исследованию пленок BeO (толщиной около 4 мкм, выращенных термическим окислением на подложках из Be), которые облучали ионами дейтерия с энергией  $E_0 = 3\text{--}5$  кэВ при температурах мишени  $T_0 = 300$  и 700 К. Для анализа применяли электронную (в т. ч. сканирующую) микроскопию, развернутый газовый анализ, ядерной реакции  $D(^3\text{He}, n)^4\text{He}$ . Результаты исследований свидетельствуют, что при указанных температурах облучения ионы дейтерия, имплантированные в BeO мишень и находящиеся преимущественно в зоне останова, в двух формах: атомы дейтерия с максимальной локальной концентрацией до 5 ат % ( $E_0 = 3$  кэВ,  $T_0 = 700$  К) и двухатомные молекулы дейтерия с максимальной локальной концентрацией до 1 мол % ( $E_0 = 3$  кэВ,  $T_0 = 300$  и 700 К). Распределение атомов и молекул дейтерия однородно по пленке, эффективная диффузия дейтерия из BeO много выше таковой для трития при низких концентрациях. При наличии окружающей кислородной атмосферы ( $P = 10^{-5}\text{--}10^3$  Па) облучение ионами дейтерия способствует проникновению кислорода в зону останова на глубину до 200 нм). При  $T_0 = 700$  К в зоне останова были достигнуты значения концентраций кислорода  $(0.6\text{--}2) \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  [408].

Облучение ионами дейтерия ( $E_0 = 3$  МэВ) применяли в [411] для активационного анализа BeO-керамики на содержание углерода.

Имплантированный дейтерий образует химическую связь с кислородом мишени BeO, формируя гидроксид бериллия [410]. Кроме того, на слоях атомов кислорода мишени BeO происходит накопление макроскопических дефектов в виде крошечных пузырьков из двухатомных молекул дейтерия ( $r = 0.6\text{--}0.7$ ,  $n = (4\text{--}5) \times 10^{24} \text{ м}^{-3}$ ) [406, 407].

**Ионы В, Р, As, Ar, Хе.** В [412] изучали влияние имплантации ( $E_0 = 75\text{--}100$  кэВ, доза  $32\text{--}100 \text{ мкКул/см}^2$ ) ионов бора, фосфора, мышьяка на характеристики чувствительного элемента комбинированного ТСЭЭ-ТСЛ детектора из BeO-керамики. Установлено, что при указанных режимах имплантации ионов бора, фосфора, мышьяка не создается новых эмиссионно-активных дефектов, однако имеет место *аморфизация* поверхности и образование кислородных вакансий.

В работе [413] исследовали влияние имплантации атомов Ag и Xe ( $E_0 = 1\text{--}6\text{ кэВ}$ ) на Оже-спектры керамических образцов BeO. Обнаружена линейная зависимость между энергией пика Оже-электронов, эмиттируемых из поверхности BeO, и энергией пиков Оже-электронов Ag или Xe. Однако в некоторых случаях наклон этих зависимостей существенно отличался от единицы. Для энергетического смещения 20 эВ, обусловленного электрическим зарядом образца, метод позволяет фиксировать энергию пиков Оже-электронов с точностью 1 эВ.

**Ионы гелия.** Обратное рассеяние ионов гелия ( $E_0 = 1.63\text{ МэВ}$ ) применяли для изучения окисления металлического Be [414, 415].

Образование радиационных дефектов в монокристаллах BeO при облучении ионами гелия  $\text{He}^+$  ( $E_0 = 4.6\text{ МэВ}$ ;  $\Phi = 10^{13}\text{--}10^{17}\text{ см}^{-2}$ ) исследовано в работах [416, 417] с использованием электростатического сканирования поверхности образца пучком ионов.

На рис. 5.13 приведены спектры резерфордского обратного рассеяния (РОР) ионов  $\text{He}^+$ , рассеянных под углом  $135^\circ$  от кристаллической мишени (оксид бериллия), измеренные до и после облучения.

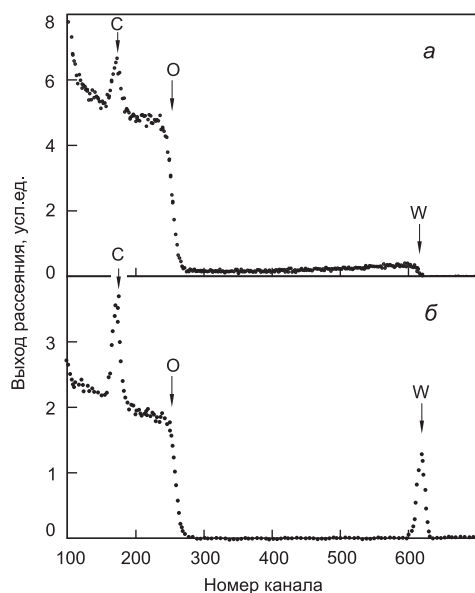


Рис. 5.13. Спектры резерфордского обратного рассеяния ионов  $\text{He}^+$  ( $E_0 = 4.6\text{ МэВ}$ ) под углом  $135^\circ$  от кристалла BeO, измеренные до (а) и после (б) облучения ионами  $\text{He}^+$  [417]

быть сопоставлены с выходом от вольфрама на поверхность кристалла, т. е. при флюенсах  $10^{15}\text{--}10^{16}\text{ см}^{-2}$  происходит возгонка технологи-

В исходном необлученном кристалле BeO (рис. 5.13, а), помимо выхода от матричных элементов вещества мишени, наблюдают равномерно распределенный по спектру выход от примеси вольфрама, который входит в состав флюса при выращивании кристаллов и в избытке присутствует в зоне роста. Примесь вольфрама идентифицирована методом характеристического рентгеновского излучения (ХРИ), рис. 5.14, а. После продолжительного облучения ионами гелия характер спектра РОР (рис. 5.13, б) претерпевает существенные изменения: исчезает равномерно распределенный вклад от тяжелой примеси. Вместо этого наблюдается достаточно узкий интенсивный пик в области энергий, которые могут

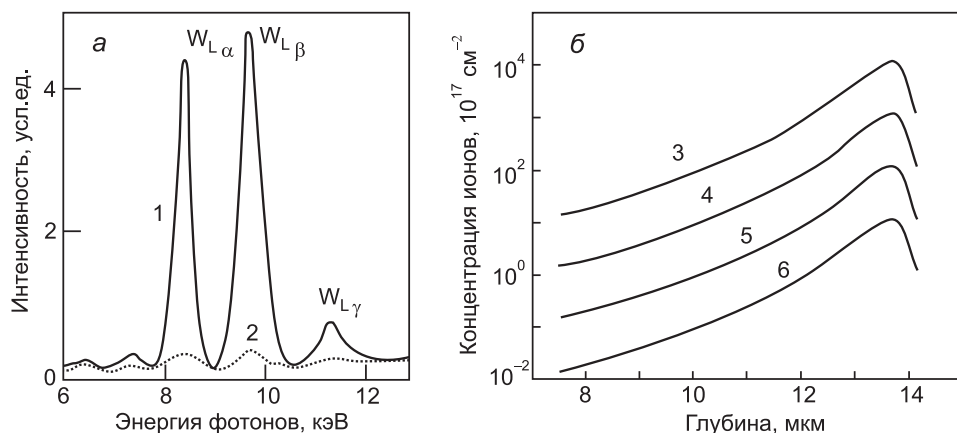


Рис. 5.14. На диаграмме а): фрагменты спектров ХРИ кристалла BeO, измеренные до (1) и после (2) облучения ионами гелия ( $E_0 = 4.6$  МэВ). На диаграмме б): результаты расчета по программе TRIM концентрационных профилей внедренных атомов гелия для монокристаллов BeO, облученных флюенсами ( $\text{см}^{-2}$ ): 1 –  $10^{17}$ , 2 –  $10^{16}$ , 3 –  $10^{15}$ , 4 –  $10^{14}$  [417]

ческой неконтролируемой примеси вольфрама на внутренние и поверхностные стоки в результате диссипации электронных возбуждений большой плотности. Это приводит к радиационно-стимулированной очистке и просветлению приповерхностного слоя, что актуально при использовании BeO в интегральной оптике в ВУФ-области спектра.

На рис. 5.14, б приведены расчетные концентрационные профили для имплантированных атомов гелия, внедренных в оксид бериллия. Проективная длина пробега ионов  $\text{He}^+$  ( $E_0 = 4.6$  МэВ) в мишени BeO составляет 13.2 мкм. Расчет был выполнен с использованием программы TRIM [418].

При флюенсах ионов гелия выше  $10^{16} \text{ см}^{-2}$  обнаружен ЭПР сигнал в виде одиночной узкой линии вблизи  $g$ -фактора 2.003, который характеризуется монотонным накоплением дефектов, отсутствием насыщения в исследованной области флюенсов и термической стабильностью до температур выше 600 К. Похожий ЭПР сигнал после облучения ионами гелия был обнаружен [417] в нескольких других матрицах и не наблюдался после облучения реакторными нейтронами. Пороговое значение флюенса  $\text{H}^+$ , при котором радиационные дефекты начинают проявляться в спектрах ЭПР и, следовательно, предполагаемое количество имплантированных атомов гелия вполне сопоставимо с порогом детектирования ЭПР спектрометра. Все перечисленные факты позволили высказать обоснованную гипотезу об обусловленности нового радиационного дефекта имплантированными ионами гелия [417].

**Ионы лития и цинка.** В работах [419–423] исследовали монокристаллы BeO с ориентацией поверхности перпендикулярно кристаллографической оси **C**. Кристаллы BeO при  $T = 290$  К имплантировали ионами  $\text{Li}^+$  ( $E_0 = 30$  кэВ,  $\Phi = 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) или  $\text{Zn}^+$  ( $E_0 = 70$  кэВ,  $\Phi = 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ). На рис. 5.15, *a* приведены профили концентраций для ионов цинка и лития, имплантированных в решетку BeO при указанных выше условиях. Расчет выполнен по программе TRIM [418].

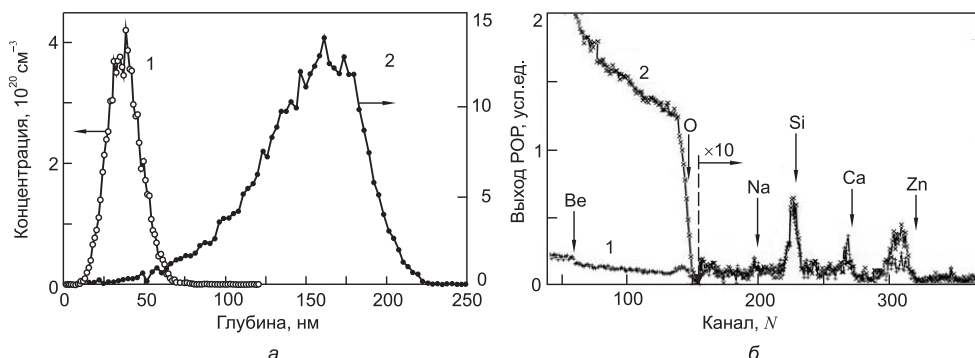


Рис. 5.15. На диаграмме *a*): результаты расчета (TRIM) концентрационных профилей внедренных атомов лития (2) и цинка (1) для кристаллов BeO, облученных ионами с флюенсом ( $\text{см}^{-2}$ ):  $10^{15}$  (Zn) и  $10^{16}$  (Li). На диаграмме *б*): спектры РОР ионов  $\text{He}^+$  ( $E_0 = 2$  МэВ) под углом  $168^\circ$  от кристалла BeO, имплантированного ионами Zn, полученные в режимах: каналирования (1) и произвольной ориентации (2) [419, 423]

Анализ результатов расчета свидетельствует о достаточно большой глубине проникновения ионов Zn и Li в решетку BeO: средняя длина проективного пробега  $R$  для ионов лития и цинка составляет 145 и 37 нм, разброс значений  $\Delta R = 35$  и 10 нм, соответственно. Концентрационный профиль для ионов Li характеризуется значительной асимметрией (рис. 5.15, *a*). Известно [418], что на начальной стадии проникновения иона в мишень, вследствие высокой линейной плотности передачи энергии иона электронной подсистеме (электронные потери энергии), происходит преимущественное создание точечных дефектов, тогда как ядерные потери сравнительно малы и становятся заметными лишь в конце проективной длины свободного пробега. При имплантации высокоэнергетичные ионы цинка и лития создают в решетке оксида бериллия междоузельные атомы бериллия и кислорода, а также их вакансии. Согласно нашим оценкам по программе TRIM, один ион цинка с энергией 70 кэВ может создать около 1100 дефектов, а ион лития с энергией 30 кэВ — до 220 дефектов. Большинство этих дефектов (вакансия–междоузельный атом) анниги-

лируют во время или сразу после имплантации, но часть вакансий бериллия может быть занята изовалентными ионами цинка. Для иона лития этот механизм менее вероятен из-за необходимости компенсировать избыточный заряд гетеровалентной примеси. В легированных кристаллах при изоморфном замещении иона бериллия примесью лития для компенсации избыточного заряда необходима трехвалентная примесь, например,  $B^{3+}$ . В противном случае изоморфного замещения гетеровалентной примесью не происходит [44, 46, 47].

Существенное различие между массами атомов бериллия, кислорода и цинка дало возможность детально проанализировать выход РОР (рис. 5.15, б) от каждой из этих фракций. Имплантированные образцы отжигали на воздухе при  $T = 500$ , а затем  $1000^\circ\text{C}$  каждый раз в течение 2-х часов. Для определения положения атомов цинка в решетке использовали методику резерфордовского обратного рассеяния/каналирования (РОР/К) ионов гелия  $He^+$  с энергией 2 МэВ в геометрии нормального падения, при угле регистрации обратного рассеяния  $168^\circ$  и энергетическом разрешении 25 кэВ. Для кристаллографического направления  $[0001]$  были получены спектры РОР в режиме каналирования и произвольной ориентации, а также угловое распределение выхода обратнорассеянных ионов (рис. 5.16).

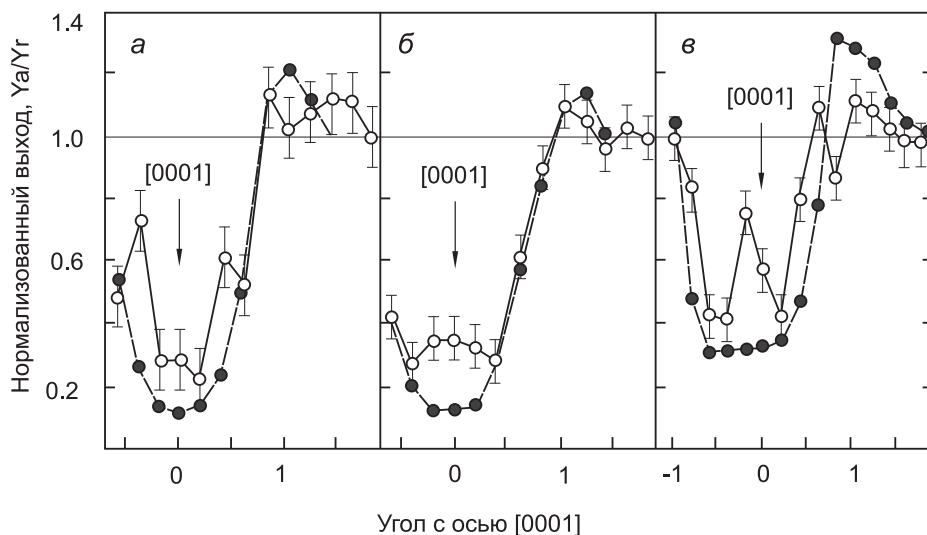


Рис. 5.16. Угловая зависимость нормализованного выхода ионов  $He^+$ , рассеянных от атомов кислорода (темные кружки) в BeO и от атомов цинка (светлые кружки), имплантированного в BeO ( $\Phi = 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ,  $E_0 = 70 \text{ кэВ}$ ): непосредственно после имплантации (а), после 2-х часовых отжигов при температурах ( $^\circ\text{C}$ ): 500 (б) и затем 1000 (в) [421, 422]

Спектры РОР в режиме каналирования, измеренные сразу после имплантации, обнаруживают пики, связанные с повреждениями в обеих (О и Ве) подрешетках. Амплитуда пиков не достигает уровня РОР в отсутствие каналирования, что свидетельствует об отсутствии аморфизации решетки ВеО в процессе имплантации. Характер углового распределения ионов  $\text{He}^+$ , обратнорассеянных от имплантированного образца, указывает, что имплантированные ионы цинка занимают две различные позиции в регулярных узлах решетки. Первая из них находится на оси  $[0001]$  и может быть как позицией замещения катиона, так и междоузельной (тетраэдрической) позицией. Вторая позиция цинка является также регулярной, но расположена в стороне от оси **С** и не в центре канала (октаэдрическая пустота). Отжиг при  $500^\circ\text{C}$  изменяет угловое распределение: значительная доля имплантированных атомов **Zn** остается в цепочках вдоль оси **С**. Вторая позиция смещается ближе к центру канала. Отжиг до  $1000^\circ\text{C}$  еще более изменяет угловое распределение. Характер изменений указывает на увеличение доли цинка в центре канала. Отжиг изменяет также количество цинка в приповерхностном слое. После  $1000^\circ\text{C}$  отжига лишь 80 % имплантированных ионов цинка находилось в приповерхностном слое, остальные диффундировали вглубь кристалла.

Таким образом, при имплантации высокоэнергетические ионы цинка создают в решетке междоузельные атомы бериллия и кислорода, а также их вакансии. Расчет с использованием программы TRIM [418] свидетельствует, что один ион цинка может создать до 1100 вакансий. Большинство из этих дефектов (вакансия–междоузельный атом) аннигилируют во время или сразу после имплантации, но часть вакансий бериллия может быть занята изовалентными ионами цинка. Из анализа результатов отжига следует, что эта позиция атомов цинка при отжиге не является стабильной и атомы цинка стремятся занять более выгодную энергетически позицию октаэдрической пустоты-междоузлия. Чем выше температура отжига, тем больше атомов цинка смещается в октаэдрическое междоузлие.

### 5.3.3. Моделирование поведения внедренных ионов в монокристаллах оксида бериллия

Проверка высказанных гипотез проведена путем моделирования поведения имплантированных ионов цинка и лития в ВеО методами молекулярной статистики и молекулярной динамики [419, 421–423]. Расчеты энергий дефектов в ВеО, связанных с внедренными атомами цинка и лития, выполнены методом молекулярной статистики с использованием программы MOLSTAT на базе метода Мотта–Литтелтона [424],

реализующей данный метод для ионных кристаллов. Потенциалы парного взаимодействия, взятые из [425], были скорректированы для получения полностью равновесного кристалла BeO при нулевом давлении. Они были апробированы ранее для расчета фононного спектра BeO [426]. Потенциалы взаимодействия между ионами цинка, лития и кислорода взяты из [427].

Для иона цинка рассмотрены два зарядовых состояния  $Zn^{2+}$  и  $Zn^{+}$  в различных позициях решетки. В первом случае ион  $Zn^{2+}$  замещает ион бериллия в регулярном узле решетки, что приводит к повышению энергии кристалла на +7.84 эВ. Междоузельная позиция иона  $Zn^{2+}$ , на первый взгляд, энергетически более выгодна: энергия решетки понижается на +8.32 эВ для  $Zn^{2+}$  в октаэдрическом междоузлии, тогда как положение иона  $Zn^{2+}$  в тетраэдрическом междоузлии оказывается нестабильным. При имплантации ионы цинка внедряются в регулярную решетку BeO с полностью заполненными катионными узлами. Положение цинка в решетке обусловлено протеканием двух конкурирующих процессов образования дефектов двух типов: 1) ион цинка занимает регулярный катионный узел, вытесняя оттуда ион  $Be^{2+}$  в октаэдрическое междоузлие («дефект-1»); 2) ион цинка занимает октаэдрическое междоузлие, оставляя ион  $Be^{2+}$  в регулярном узле решетки («дефект-2»).

Результат анализа всех имеющихся данных по энергиям образования дефектов в решетке BeO позволяет заключить, что в случае иона  $Zn^{2+}$  расчетные энергии образования двух ожидаемых дефектов  $E_1 = -9.75$  эВ и  $E_2 = -8.32$  эВ, соответственно. Низкая энергия образования «дефекта-1» обусловлена значительным понижением энергии решетки (-17.59 эВ) при смещении катиона  $Be^{2+}$  в октаэдрическое междоузлие, что компенсирует затраты энергии на перемещение иона цинка в катионный узел. В случае однократно заряженных ионов  $Li^{+}$  и  $Zn^{+}$  энергетически более выгодно положение примесного иона в октаэдрическом междоузлии. Так, для иона  $Zn^{+}$  расчетные энергии образования «дефекта-1» и «дефекта-2» составляют +7.87 и +6.45 эВ.

Расчеты энергий миграции примесных ионов по октаэдрическим междоузлиям, проведенные методом молекулярной статики, показали, что для гексагонального BeO имеются два неэквивалентных пути миграции: в направлении [0001] (ось Z) и в перпендикулярном направлении (плоскость XY). Для обоих ионов  $Li^{+}$  и  $Zn^{+}$  энергия активации для миграции вдоль оси Z достаточно высока (1.66 эВ и 1.52 эВ). В этой связи миграция данных ионов вдоль оси Z должна наблюдаться только при температурах выше 1500 К. При миграции в плоскости XY поведение ионов  $Li^{+}$  и  $Zn^{+}$  сильно различается: энергия миграции иона лития составляет 1.16 эВ (достаточно высока); энергия



миграции иона цинка методом молекулярной статистики не определяется, т. к. при помещении иона цинка в перевальную точку происходит локальное разрушение кристаллической решетки BeO. Это означает, что элементарный акт миграции иона цинка сопровождается сложной перестройкой кристаллической решетки BeO, которая может быть исследована только динамическими методами.

Для моделирования методом молекулярной динамики использован микрокристаллит, содержащий 128 ионов бериллия, 128 ионов кислорода и один ион цинка или лития. Используются периодические граничные условия и метод Эвальда для вычисления кулоновских сумм. Шаг интегрирования уравнений движения методом Эйлера с полшагом равен  $10^{-3}$  пс. Температуру кристалла выбирали равной 300 и 1000 К. Для ионов цинка  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Zn}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  выполнены однотипные расчеты: примесный ион помещали в октаэдрическое междоузлие и моделировали естественную эволюция системы в течение 20–40 тысяч шагов. Основные результаты моделирования следующие. При 1000 К ион цинка  $\text{Zn}^{2+}$ , помещенный в октаэдрическое междоузлие, за среднее время порядка (20–30) пс переходит в регулярный узел решетки, вытесняя оттуда ион бериллия, который переходит в октаэдрическое междоузлие. Последующая эволюция системы сопровождается переходами иона бериллия по междоузлиям с сохранением положения иона  $\text{Zn}^{2+}$  в узле решетки.

Совсем другое поведение демонстрируют ионы  $\text{Zn}^+$  и  $\text{Li}^+$ . Траектории движения ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Zn}^+$  в кристалле BeO, рассчитанные методом молекулярной динамики, приведены на рис. 5.17 и 5.18.

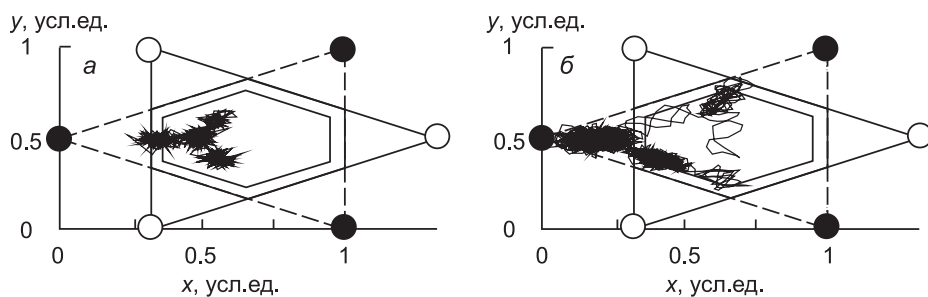


Рис. 5.17. Траектории движения ионов  $\text{Li}^+$  (а) и  $\text{Zn}^+$  (б) в октаэдрическом междоузлии кристалла BeO при  $T = 300$  К (тепловые колебания). Черными кружками обозначены ионы кислорода (или бериллия), лежащие на ближайшей к примесному иону плоскости; белые кружки соответствуют ионам кислорода (или бериллия), лежащим на плоскости «вторых соседей» по отношению к примесному иону [422, 423]

Как следует из рис. 5.17, для примесных ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Zn}^+$  при сравнительно невысокой температуре 300 К октаэдрическое междоузлие

решетки BeO в плоскости перпендикулярной оси  $[0001]$  (плоскость XY) не является сферически-симметричным. Для указанных ионов имеется несколько мелких потенциальных ям, между которыми ионы  $\text{Li}^+$  и  $\text{Zn}^+$  совершают переходы. Отметим, что положение этих мелких ям явно смещено из геометрического центра октаэдрического междоузлия. Более того, при колебании иона  $\text{Zn}^+$  в одной из таких ям траектория выходит за пределы позиции крайнего левого иона решетки (рис. 5.17).

На рис. 5.18 показано диффузионное движение ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Zn}^+$  в решетке BeO при температуре 1000 K в плоскости XY.

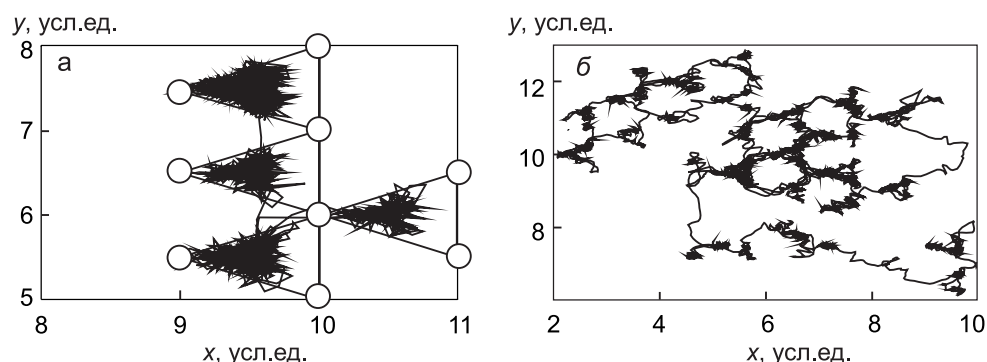


Рис. 5.18. Траектории движения ионов  $\text{Li}^+$  (а) и  $\text{Zn}^+$  (б) в кристалле BeO при 1000 K (диффузия). Белыми кружками обозначены ионы кислорода (или бериллия), лежащие на ближайшей к примесному иону плоскости  $[422, 423]$

Даже при температуре 1000 K не наблюдалось диффузионных скачков в направлении, перпендикулярном плоскости XY. Подсчет числа диффузионных скачков позволил сделать не вполне очевидные на первый взгляд заключения: легкий ион лития за время моделирования (около 200 пс) совершил всего 4 скачка. Повторный расчет с других начальных условий дал 6 скачков, однако эта разница не является принципиальной. Важно другое — сравнительно тяжелый (более чем в 10 раз) ион цинка совершает за то же самое время более 60 скачков, что соответствует очень высокой подвижности.

Рассмотренными выше точечными и комплексными дефектами, по-видимому, не ограничивается список возможных дефектов оксида бериллия, о чем свидетельствуют их разнообразные проявления в спектрах люминесценции, наведенного оптического поглощения, ЭПР и термостимулированной люминесценции, которые представлены и обсуждаются в следующих главах.

## 6. Оптические переходы и электронная структура дефектов

### 6.1. Оптические переходы в точечных дефектах

#### 6.1.1. Оптические переходы в дефектах катионной подрешетки

Основные результаты изучения оптических переходов в точечных дефектах катионной подрешетки сводятся к следующему. Для всех необлученных кристаллов характерно отсутствие сигналов ЭПР парамагнитных центров и полос оптического поглощения в области прозрачности BeO [428, 429]. Кристаллы BeO повышенной чистоты обладают высокой радиационно-оптической устойчивостью, что характерно для оксидов металлов второй группы периодической таблицы Д. И. Менделеева [430, 431]. Спектры поглощения во всем исследованном диапазоне не изменяются после облучения этих кристаллов дозами рентгеновского и гамма-излучений вплоть до 4000 Кл/кг [401]. Наиболее чувствительными к воздействию рентгеновского и гамма-излучений оказались кристаллы BeO с примесями лития и бора [432], рис. 6.1. Образование центров оптического поглощения BeO обусловлено изменением зарядового состояния биографических дефектов.

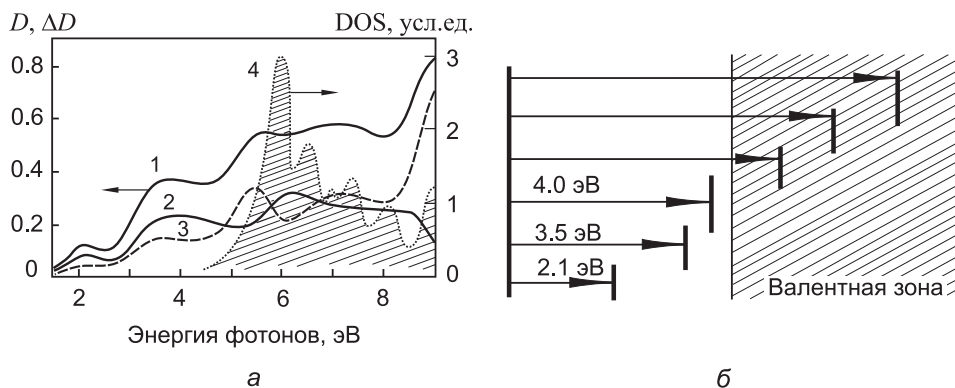


Рис. 6.1. На диаграмме а): спектры ОП кристаллов BeO:B после рентгеновского облучения ( $T = 300$  K), измеренные сразу после окончания облучения (1), после отжига ( $T = 570$  K) (2), и разностный спектр (3) [432]; расчетная плотность состояний (DOS) валентной зоны BeO по данным [231] (4). На диаграмме б): схема энергетических уровней и оптических переходов  $V_B$ -центра

Идентификация полос ОП осуществлена методами термообесцвечивания и неизотермической релаксации сигналов ЭПР парамагнитных центров (см. гл. 7.). Полосы оптического поглощения (ОП) при 5.4 и 7.2 эВ в рентгенизованных кристаллах BeO:V отнесены на счет оптических переходов в  $V^{2+}$ -центре [428]; полосы 2.1 и 3.8 эВ связаны с  $V_B$ -центрами. С центром  $[Li]^0$  связана широкая неэлементарная полоса ОП при 3.65 эВ, являющаяся суперпозицией нескольких полос, а переходы в области 2.1 и 3.5–4.0 эВ имеют различную природу. Спектр эффективного фотообесцвечивания охватывает лишь коротковолновую часть полосы ОП  $[Li]^0$ -центра и полосу при 3.8 эВ  $V_B$ -центра [401]. Спектр наведенного ОП в кристаллах BeO:Al, BeO:Zn при 300 К совпадает с таковым для BeO:V.

Оптическое поглощение дырочных центров в простых оксидах может быть описано в рамках поляронной модели [433–437]. Основное состояние  $[Li]^0$ -центра соответствует дырке, находящейся на  $p_z$ -орбитали аксиального аниона, и классифицируется по неприводимому представлению  $A_1$  ( $\Gamma_1$ ) точечной группы  $C_{3v}$ . Доминирующая часть спектра поглощения  $[Li]^0$ -центра связана с межполяронными переходами из основного  $A_1$ -состояния аксиального аниона на возбужденное состояние, составленное из  $p$ -орбиталей остальных ионов кислородного тетраэдра, рис. 6.2. В работах [330, 336] выбраны орбитали  $|\beta_i\rangle$ , направленные по экваториальным связям Li–O. Широкая

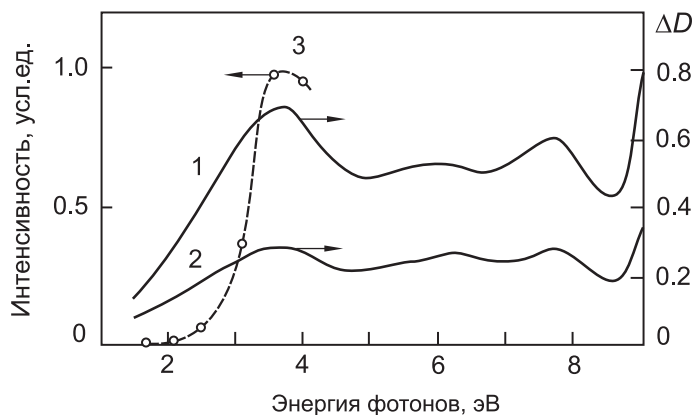


Рис. 6.2. Спектры ОП кристалла BeO:Li после рентгеновского облучения при  $T = 300$  К, измеренные сразу после окончания облучения (1), после отжига при  $T = 420$  К (2). Зависимость интенсивности сигнала ЭПР  $[Li]^0$  центра от энергии стимулирующей фотоподсветки [401, 428]

полоса межполяронного поглощения обусловлена резонансным расщеплением возбужденного состояния, образованного перекрыванием  $p$ -волновых функций всех анионов, согласно процессу туннелирова-

ния дырки [331, 335]. Рассчитанная энергия межполяронного перехода равна  $8/3 E_{JT}$ , где  $E_{JT}$  – энергия стабилизации дырки (энергия Яна–Теллера). Расщепление между возбужденными  $A_1 (\Gamma_1)$  и  $E (\Gamma_3)$  состояниями составляет величину  $3J$ , где  $J$  – интеграл резонанса. Таким образом, наблюдаемое межполяронное поглощение представляет собой суперпозицию двух переходов:  $\pi$ -переход  $A_1 \rightarrow A_1$  для  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$  описан гауссовой кривой:

$$\alpha_\pi(\omega) = \hbar\omega \exp\left(-W\left(\hbar\omega - \frac{8}{3}E_{JT} + 2J\right)^2\right); \quad (6.1)$$

$\sigma$ -переход  $A_1 \rightarrow E$  для  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ :

$$\alpha_\sigma(\omega) = \hbar\omega \exp\left(-W\left(\hbar\omega - \frac{8}{3}E_{JT} - J\right)^2\right); \quad (6.2)$$

где  $\alpha_\pi$  и  $\alpha_\sigma$  – коэффициенты поглощения,  $W$  определяет ширину полос:

$$W^{-1} = \frac{16}{3}E_{JT} + \hbar\omega_0, \quad (6.3)$$

где  $\omega_0$  – предельная частота  $LO$ -фонона  $\text{BeO}$ . Подгоночные параметры составляют:  $J = 0.2$  эВ,  $\hbar\omega_0 = 0.11$ ,  $E_{JT} = 1.08$  эВ. Расхождение в области спектра выше 3.5 эВ, рис. 6.2, связано с межполяронными переходами на возбужденное состояние, составленное из других  $p$ -функций ближайших анионов, расположенных в плоскости, перпендикулярной оси  $\mathbf{C}$ . Разложение экспериментальной кривой для  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  выявило полосу 2.1 эВ, обусловленную переходами из основного  $A_1$ -состояния на возбужденное  $E$ -состояние (переход  $p_z \rightarrow p_x, p_y$ ) [402]. Эти состояния образованы расщеплением  $2p$ -состояния иона  $\text{O}^-$  кристаллическим полем  $C_{3v}$ -симметрии. Переход  $A_1 \rightarrow E$  происходит в пределах одного аксиального аниона и назван внутривольным. Он строго  $\sigma$ -поляризован и не наблюдается для света  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ , рис. 6.2.

Внутривольные переходы в дырочных центрах [438, 439], предсказанные для ШЗО, запрещены правилом отбора Лапорта, должны иметь силу осциллятора менее  $10^{-5}$ . Внутривольное поглощение дырочных центров в  $\text{BeO}$  должно проявляться лучше, чем в других оксидах, что обусловлено более сильным электрическим полем в узле аниона  $[\text{Li}]^0$ -центра  $\text{BeO}$ , которое вызывает смешивание  $s$ - и  $p$ -состояний и увеличивает интенсивность внутривольных переходов [336].

Для  $V_B$ -центров характерно преимущественное заселение аксиальной конфигурации [388], что предполагает наличие оптического дихроизма этих центров оптического поглощения.

В спектрах ОП  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$  и  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  выделяется полоса с максимумом 2.1 эВ, рис. 6.3, связанная с внутривольными  $A_1 \rightarrow E$  перехода-

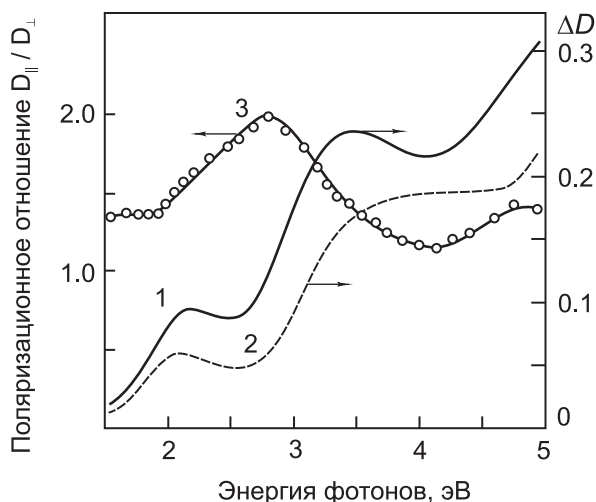


Рис. 6.3. Спектры ОП кристалла BeO:V после рентгеновского облучения при  $T = 300$  К, измеренные для поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$  (1) и  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  (2); поляризационное отношение  $D_{\parallel}/D_{\perp}$  (3) [401, 432]

ми между расщепленными в кристаллическом поле  $2p$ -уровнями аниона  $O^-$  [401, 428, 432]. Фотостимуляция светом в область полосы 2.1 эВ не приводит к оптическому разрушению дырочных центров. Количественные оценки энергии ( $p_z \rightarrow p_x, p_y$ )-перехода, полученные из ЭПР спектра дырочных центров BeO [333, 335], имеют величину 2.5 и 1.75 эВ и хорошо согласуются с данными ОП. Присутствие полосы 2.1 эВ в спектрах ОП  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$  и  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  указывает на внутривольные переходы как в аксиальных, так и в экваториальных анионах  $V_B$ -центра [388].

Дихроизм оптического поглощения в более коротковолновой области спектра (2.5–4.5 эВ), рис. 6.3, характерен для межполяронных переходов в  $V_B$ -центре:  $\pi$ -переходу соответствует полоса с максимумом  $\sim 3.5$  эВ,  $\sigma$ -переходу соответствует полоса при  $\sim 4.0$  эВ. Разница в 0.5 эВ между максимумами  $\pi$  и  $\sigma$  межполяронных полос соответствует величине резонансного расщепления возбужденного состояния и согласуется с подобной величиной  $\sim 0.6$  эВ для  $[Li]^0$ -центра в BeO [330, 336]. Следует отметить, что полосы межполяронного поглощения  $V_B$ -центра смещены в более коротковолновую область относительно таковых для  $[Li]^0$ -центра. Подобная закономерность также наблюдалась в MgO для  $[Li]^0$ -центров с одной стороны и для  $V^-$ -,  $V_{OH^-}$ -,  $V_{Al^-}$ -центров с другой стороны [402, 440].

В облученных рентгеновскими и гамма-фотонами кристаллах BeO не удастся создать повышенной концентрации изолированных катионных вакансий. Однако можно предположить, что оптическое поглощение  $V^-$ -центров, формирующихся на их основе, будет подобно поглощению  $V_B$ -центров. Полосы межполяронного поглощения должны быть сдвинуты на величину  $\varepsilon$  в длинноволновую сторону из-за возмущающего влияния  $B^{3+}$ . Для  $V^-$ -,  $V_{Al}$ -центров в MgO величина  $\varepsilon \leq 0.2$  эВ.

Оптическое поглощение дырочных  $V^-$ -центров было обнаружено лишь в кристаллах при достаточно высоких флюенсах нейтронов, рис. 6.4. Это связано с небольшой силой осциллятора, характерной

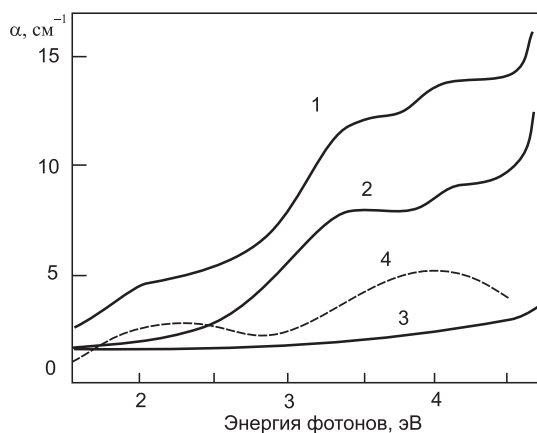


Рис. 6.4. Спектры ОП кристалла BeO после облучения реакторными нейтронами (флюенс  $\Phi = 1.9 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ), измеренные при 300 К: без дополнительного отжига (1); после отжига при  $T = 640$  (2) и 1000 К (3). Кривая (4) соответствует разности спектров (1) и (2) [34]

для подобных центров в щелочно земельных оксидах ( $f = 0.1-0.2$ ). В спектральной области 1.5–5.0 эВ наблюдаются полосы с максимумами 2.1, 3.6 и 4.3 эВ. Однако не все эти полосы принадлежат  $V^-$ -центрам. В чистом виде  $V^-$ -полосы выделены нами в разностном спектре до и после термического отжига  $V^-$ -центров. Характерно, что спектр поглощения этих центров представляет собой две группы очень широких полос в области 2.1 и 4.0 эВ. Природа этих полос может быть интерпретирована в рамках двух моделей. Ультрафиолетовая полоса объясняется в поляронной модели [330, 336, 435, 436] оптическими переходами дырки около катионной вакансии от одного иона кислорода на другой за время, в течение которого конфигурация решетки остается неизменной. Другая модель [438] предсказывала оптические переходы между расщепленными кристаллическим полем  $^2P$  уровнями

одного иона  $O^-$ . Хотя для оксидов эти ( $p_z \rightarrow p_x, p_y$ )-переходы достоверно не обнаружены, предсказано, что они должны отличаться от поларонных более длинноволновым положением, меньшей интенсивностью и шириной соответствующей им полосы поглощения. Это позволило нам связать с этими переходами полосу поглощения  $V^-$ -центров BeO при 2.1 эВ [428, 429, 441]. Сосуществование переходов в рамках упомянутых моделей, как указывает [433], непротиворечиво. Наша интерпретация подтверждается оценками величины энергии перехода  $p_z \rightarrow p_x, p_y$ , полученными из простой теории кристаллического поля ( $\Delta E = 2.9$  эВ) и орбитального вклада в  $g$ -фактор ( $\Delta E = 2.5$  эВ) [333].

### 6.1.2. Оптические переходы в дефектах анионной подрешетки

Собственные дефекты анионной подрешетки BeO не являются биографическими, не создаются эффективно при облучении рентгеновским и гамма-излучением. Порог дефектообразования по анионной подрешетке BeO при облучении ионизирующим излучением составляет около 400 кэВ [442]. В связи с этим, все результаты по  $F^-$  и  $F^+$ -центрам получены на кристаллах BeO, облученных большими флюенсами быстрых нейтронов или электронов, а также на аддитивно окрашенных кристаллах BeO [342, 396, 397, 400, 401, 443].

Термохимическая обработка в парах бериллия (аддитивное окрашивание) и облучение быстрыми нейтронами и электронами приводят к эффективному образованию в кристаллах BeO повышенной чистоты радиационных центров окраски, рис. 6.5. В спектрах оптического поглощения доминирует полоса с максимумом при 6.6 эВ.

Нижний предел концентрации дефектов, обуславливающих эту полосу в аддитивно-окрашенных при 1900 °С и облученных нейтронами флюенсом  $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  ( $E \geq 1 \text{ МэВ}$ ) кристаллах оксида бериллия, составляет  $10^{17} \text{ см}^{-3}$  [443]. Создание полосы 6.6 эВ двумя независимыми способами: облучением высокоэнергетическими частицами и термохимической обработкой, – а также диамагнитный характер обуславливающих ее центров указывают на связь полосы 6.6 В с нейтральными анионными вакансиями [401].

В спектрах ОП облученных нейтронами кристаллов BeO, рис. 6.5, проявляется менее интенсивная полоса при 5.4 эВ, которая крайне мала в аддитивно-окрашенных кристаллах. Начиная с флюенса  $10^{17} \text{ см}^{-2}$ , в кристаллах уверенно регистрируется ЭПР-сигнал  $F^+$ -центра [400]. Рост интенсивности этого сигнала ЭПР и полосы 5.4 В при увеличении флюенса нейтронов происходит по одинаковому закону, рис. 6.5. На основании этого установлена связь полосы при 5.4 эВ с  $F^+$ -центром, то есть анионной вакансией, захватившей один электрон [443]. До-



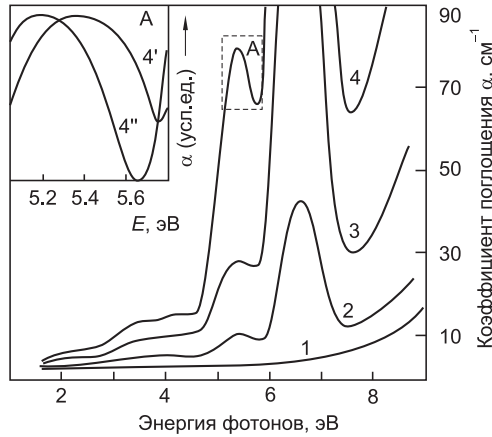


Рис. 6.5. Спектры ОП кристалла BeO при  $T = 300$  К: (1) – исходный спектр; (2, 3, 4, 4', 4'') – после облучения нейтронами флюенсом  $5 \times 10^{16}$  (2),  $3 \times 10^{17}$  (3) и  $1.3 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$  (4, 4', 4''). Спектры измерены: (1–4) – в неполяризованном свете, в поляризованном свете  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$  – (4') и  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  – (4'') [31]

полнительным подтверждением природы полос 5.4 и 6.6 эВ является характер зависимости их интенсивностей от температуры изохронного отжига кристаллов, рис. 6.5. В облученных нейтронами кристаллах BeO обе полосы поглощения и ЭПР-сигнал  $F^+$ -центра исчезают при температуре около 1000 К, тогда как для аддитивно-окрашенных образцов заметное уменьшение интенсивности полосы 6.6 эВ начинается при 1500 К [401]. Это связано с тем, что термический отжиг центров F и  $F^+$  обусловлен различными ионными процессами: в облученных нейтронами образцах подобные процессы связаны с движением кислородных интерстициалов и их рекомбинацией с анионными вакансиями; в аддитивно-окрашенных кристаллах ионные процессы связаны с движением самих анионных вакансий. Данная закономерность характерна для некоторых других оксидов металлов [444, 445]. Небольшое уменьшение интенсивности полосы 6.6 эВ в области термического распада  $V^-$ -центра может быть обусловлено рекомбинацией дырок с F-центрами, что ведет к росту числа  $F^+$ -центров и интенсивности полосы 5.4 эВ, рис. 6.5. Кроме F- и  $F^+$ -полос ОП, в облученных нейтронами кристаллах BeO обнаружены слабые полосы 2.1 и 4.0 эВ, которые появляются после отжига кристалла до 640 К и исчезновения  $V^-$ -центров. Оптические переходы в этих полосах интерпретированы аналогично таковым для  $V_B$ -центров. Полосы поглощения 3.6 и 4.3 эВ предположительно отнесены к F-агрегатным центрам. Необходимо отметить, что облучение большими флюенсами нейтронов приводит, помимо всего прочего, к образованию различных F-агрегатных центров.

Например, в BeO обнаружен  $P^-$ -центр [400, 429]. Более подробно этот аспект изложен в гл. 5.

Вид и параметры спектра ЭПР  $F^+$ -центров в BeO [396, 397] согласуются с моделью  $F^+$ -центров в ЩЗО [402, 439], электронная структура которых подобна таковой для атома водорода. Основное состояние  $F^+$ -центра в BeO имеет тип  $1s$  ( $^2S$ ), описывается неприводимым представлением  $A_1$  точечной группы симметрии  $C_{3v}$  и является орбитально невырожденным синглетом. Поглощение света из  $F^+$ -полосы ОП BeO может вызвать переход из  $1s$ -основного состояния на  $2p$ -возбужденное состояние ( $^2P$ ). Благодаря локальной симметрии  $C^{3v}$ ,  $2p$ -вырожденное возбужденное состояние  $F^+$ -центра в BeO ( $p$ -типа) должно расщепляться кристаллическим полем на компоненты  $A_1$  и  $E$ . Согласно правилам отбора, оптические переходы  $A_1 \rightarrow A_1$  и  $A_1 \rightarrow E$  возможны для света, поляризованного параллельно и перпендикулярно оси  $C$ , соответственно [446, 447]. Спектр ОП  $F^+$ -центра является суперпозицией полос с максимумами 5.2 эВ ( $E \parallel C$ ) и 5.4 эВ ( $E \perp C$ ) [443]. Таким образом, оптическое поглощение в  $F^+$ -центре BeO обусловлено  $\pi$ -переходами  $A_1 \rightarrow A_1$  ( $E \parallel C$ ): 5.2 эВ и  $\sigma$ -переходами  $A_1 \rightarrow E$  ( $E \perp C$ ): 5.4 эВ; величина расщепления  $2p$ -возбужденного состояния  $F^+$ -центра в BeO равна  $\sim 0.19$  эВ. Известны теоретические расчеты электронной структуры  $F^+$ -центра в BeO [448, 449], которые дают величину расщепления  $F^+$ -полосы ОП BeO в пределах 0.06–0.22 эВ.

Электронная структура  $F$ -центра, как и двухэлектронная система, подобна структуре атома гелия [439]. Основное состояние  $F$ -центра соответствует конфигурации  $1s^2$  ( $^1S$ ) и является синглетным по спину. Возбужденные  $2s$ - и  $2p$ -состояния имеют синглетные ( $^1S$ - и  $^1P$ -) и триплетные ( $^3S$ - и  $^3P$ -) уровни. Оптические переходы на возбужденные состояния  $^1S$  и  $^3S$  запрещены по четности, а  $^1S \rightarrow ^3P$ -переход запрещен по спину [450]. Единственным разрешенным переходом является переход из основного  $^1S$ -состояния на возбужденное синглетное состояние  $^1P$ . Все имеющиеся работы по  $F$ -центру в кубических кристаллах MgO и CaO показали, что  $F$ -полоса обусловлена оптическим переходом  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1u}$ , где данные состояния образованы из  $^1S$ - и  $^1P$ -состояний в кристаллическом поле  $O_h$ -симметрии [402, 439]. Для оксида бериллия  $F$ -полоса ОП (6.6–6.5 эВ) обусловлена оптическими переходами между основным  $^1S$  и возбужденным синглетными состояниями  $^1P$ . Основное состояние  $^1S$  описывается неприводимым представлением  $^1A_1$ -точечной группы симметрии  $C_{3v}$ . Теоретико-групповой анализ показал, что если имеет место расщепление  $^1P$ -возбужденного состояния  $F$ -центра BeO под действием кристаллического поля симметрии  $C_{3v}$ , то для  $F$ -центра возможны оптические переходы  $^1A_1 \rightarrow ^1A_1$ ,  $^1A_1 \rightarrow ^1E$ . При изучении спектров ОП аддитивно-

окрашенных кристаллов BeO в поляризованном свете синхротронного излучения обнаружено, что F-полоса BeO является суперпозицией двух полос с максимумами 6.3 ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ ) и 6.55 эВ ( $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ ) [342], рис. 6.6. Разница последней величины с 6.6 эВ вероятно обусловлена

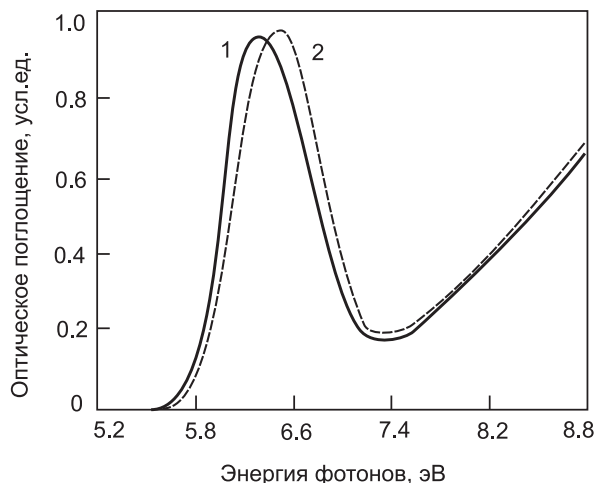


Рис. 6.6. Спектры ОП аддитивно окрашенных кристаллов BeO, измеренные при  $T = 300$  К в поляризованном свете  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$  (1) и  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  (2) [342]

деполяризацией синхротронного излучения после прохождения через оптический тракт. Таким образом, оптическое поглощение в F-центре оксида бериллия обусловлено  $\pi$ -переходами  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$  ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ ): 6.3 эВ и  $\sigma$ -переходами  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E$  ( $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ ): 6.55 эВ. Наблюдаемое расщепление синглетного  ${}^1P$ -возбужденного состояния F-центра в BeO имеет величину  $\sim 0.25$  эВ и показывает существенные отличия его оптических свойств от подобных центров в других бинарных оксидах.

В связи с диамагнитными свойствами F-центров в оксидах исследователи столкнулись со многими трудностями при интерпретации F-полос ОП. Избежать некоторые из них на ранних этапах изучения помог обнаруженный в кристаллах CaO, MgO и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  процесс взаимного превращения F- и  $F^+$ -центров (фотоконверсия  $F \leftrightarrow F^+$ ). В работах [451–453] показано, что подсветка в F-полосе поглощения приводит к уменьшению ее интенсивности с одновременным возрастанием поглощения в полосе  $F^+$ -центров. Этот процесс сопровождается фотопроводимостью в области полосы поглощения F-центров и обусловлен тем, что возбужденное состояние F-центров в этих оксидах находится очень близко к дну зоны проводимости и ионизуется даже при низких температурах. Ионизация возбужденного состояния F-центров сопровождается освобождением электрона в зону проводимости, от-

куда электрон может быть как излучательно, так и безызлучательно захвачен другими центрами захвата, а также изолированными F-центрами [454]. Свечение F-центра при возбуждении его в полосу поглощения может быть обусловлено как внутрицентровыми, так и рекомбинационными процессами, что проявляется в более сложной кинетике люминесценции, отсутствии связи между интенсивностью полос излучения и поглощения, влиянии примесей и дефектности кристалла на спектр люминесценции, а также уменьшении интенсивности F-люминесценции в результате фотоконверсии  $F \rightarrow F^+$ . Кроме того, близость синглетного возбужденного состояния F-центра к зоне проводимости является возможной причиной того, что люминесценция из этого состояния обнаружена лишь в кристаллах CaO [455] и не наблюдалась в MgO и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Взаимное превращение  $F \leftrightarrow F^+$  центров должно проявляться при оптической накачке F-центра в уменьшении интенсивности F-полосы поглощения и одновременном увеличении  $F^+$ -полосы. Другими методами исследования процесса фотоконверсии является изучение термостимулированной люминесценции и фотопроводимости.

Фотостимуляция в F-полосу ОП при 6.5–6.6 эВ (80–300 К) не приводит к изменению ее интенсивности. Не обнаружено также термостимулированной люминесценции аддитивно-окрашенных кристаллов после длительного возбуждения светом в спектральном диапазоне 6.0–7.0 эВ. Эти факты предполагают отсутствие фотоконверсии  $F \leftrightarrow F^+$  в кристаллах оксида бериллия [342].

Спектры фотопроводимости аддитивно-окрашенных и необработанных кристаллов BeO идентичны и представляют собой плавную нарастающую кривую при  $E > 6.5$  эВ, обусловленную вероятно ионизацией неидентифицированных дефектов. Отсутствие в спектре фотопроводимости полосы, совпадающей с F-полосой ОП BeO, подтверждает, что синглетное по спине возбужденное состояние расположено достаточно далеко от дна зоны проводимости и не ионизируется при температурах 800–300 К. Таким образом, внутрицентровые процессы играют доминирующую роль при возбуждении в полосе ОП F-центров оксида бериллия.

### 6.2. Люминесценция точечных дефектов

Для кристаллов оксида бериллия, номинально-чистых и легированных гетеровалентными примесями, при фотовозбуждении в полосы ОП дефектов люминесценция не наблюдается. Оптическая подсветка в полосы ОП собственных катионных дефектов, точечных дефектов на

основе гетеровалентных примесей замещения не приводит к возбуждению люминесценции кристаллов оксида бериллия. На раннем этапе изучения BeO имели место сообщения о наблюдении длинноволновой люминесценции, но ее появление носило случайный характер. Так, в [456] впервые отмечена длинноволновая люминесценция кристаллов оксида бериллия. В работе [457] исследована длинноволновая фотолюминесценция (ФЛ) BeO в области температур 11–300 К при возбуждении в полосах 6.7 и 5.2 эВ. Выявлены полосы длинноволновой ФЛ при 2.3; 2.5 и 3.1 эВ с полушириной: 0.26; 0.31 и 0.16 эВ. Отмечается, что длинноволновая ФЛ эффективно возбуждается в области 5.0 эВ во всех неотожженных после синтеза кристаллах BeO. Термообработка при  $T > 1000^\circ\text{C}$  уменьшает интенсивность полос длинноволновой ФЛ. В спектре термостимулированной люминесценции некоторых таких образцов зафиксированы полосы 2.36; 3.0 и 3.5 эВ [196, 458–461].

Систематическое изучение люминесценции дефектов в оксиде бериллия и успехи в понимании ее природы связаны с исследованиями люминесценции F- и  $F^+$ -центров окраски [342, 443, 462–465].

### 6.2.1. Люминесценция F- и $F^+$ -центров

При возбуждении в F-полосу поглощения BeO (6.6 эВ) обнаружены две полосы люминесценции F-центра (рис. 6.7, а) при 3.4 и 4.9 эВ. Наиболее интенсивной (в 10 раз) является длинноволновая полоса, имеющая квантовый выход около 0.3. Температурная зависимость квантового выхода обеих полос люминесценции (рис. 6.7, а) характеризуется энергией активации моттовского тушения 70 и 74 мэВ, соответственно. Эти полосы интерпретированы в модели F-центра как двухэлектронной гелий-подобной системы. Согласно модели F-центр имеет синглетные и триплетные возбужденные состояния, различающиеся спиновой мультиплетностью. Длинноволновая F-люминесценция при 3.4 эВ имеет большой стоксов сдвиг, характеризуется длительным временем затухания (700 мс) и потому связана с запрещенными по спину триплет-синглетными переходами.

Безызлучательные переходы с триплетного уровня происходят с энергией активации 0.53 эВ. F-люминесценция 4.9 эВ, имеющая меньший стоксов сдвиг и достаточно короткое время затухания, отнесена к разрешенным синглет-синглетным переходам в F-центре. Безызлучательные переходы с синглетного уровня характеризуются энергией активации 0.07 эВ. Заселение триплетного возбужденного состояния F-центра осуществляется безызлучательным путем из синглетного состояния или непосредственно в результате рекомбинационного процесса [342]. Коротковолновая F-люминесценция сильно поля-

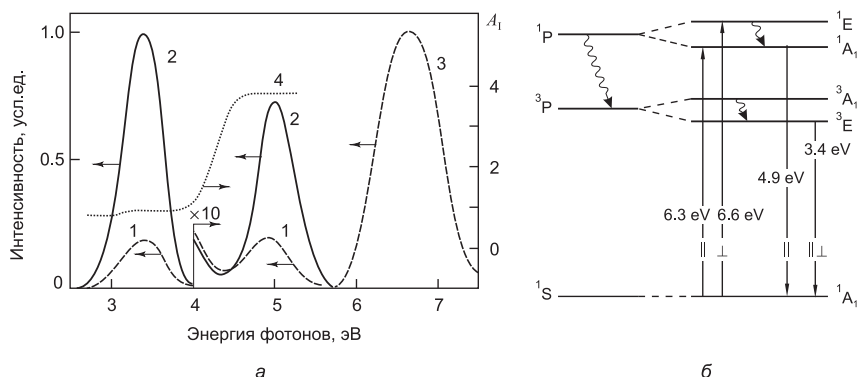


Рис. 6.7. На диаграмме а): фотолюминесценция аддитивно-окрашенных кристаллов ВеО: спектры ФЛ, измеренные при  $E_{\text{ex}} = 6.6$  эВ (1, 2),  $T = 300$  (1) и 77 К (2); спектры возбуждения ФЛ ( $E_{\text{m}} = 3.4$  и 4.9 эВ,  $T = 4.2$  К) (3); поляризационное отношение  $A_{\text{I}}$ , измеренное при возбуждении неполяризованным светом ( $E_{\text{ex}} = 6.2$  эВ,  $T = 300$  К) (4). На диаграмме б): энергетическая схема оптических переходов в центрах окраски ВеО [466]

ризована параллельно оси **С** (рис. 6.7, б). Теоретико-групповой анализ показывает (рис. 6.7, б), что это обусловлено излучательными переходами из  $A_1$ -компоненты расщепленного синглетного состояния F-центра. Кристаллическое поле расщепляет триплетное состояние на  $^3A_1$  и  $^3E_1$ -уровни. В отсутствие спин-орбитального взаимодействия излучательные переходы с этих уровней запрещены. Кроме того, спин-орбитальное взаимодействие смешивает  $^3A_1$ -состояние с состоянием  $^1E$ , а  $^3E$ -состояние с состояниями  $^1A_1$  и  $^1E$ . Таким образом, слабая поляризация люминесценции 3.4 эВ обусловлена триплет-синглетными  $^3E \rightarrow ^1A_1$  переходами в F-центре.

Из температурных зависимостей полуширины F-полос поглощения и люминесценции были определены значения фактора *Хуанга–Риса* ( $S = 25\text{--}28$ ), что указывает на сильное электрон-фононное взаимодействие в F-центре [342].

F-люминесценция в оксиде бериллия эффективно возбуждается в области F-полосы поглощения, в области края фундаментального поглощения и в области переходов зона-зона, рис. 6.8.

Особенность в спектрах возбуждения и поглощения при 8.4 эВ связана с возможными переходами на более высокоэнергетические уровни F-центра. Полоса 9.5 эВ отнесена к созданию экситонов около F-центров. Передача энергии F-центрам свободными экситонами связывается с появлением пика при 10.14 эВ [342, 466]. Температурная зависимость полос люминесценции F-центра (3.4 эВ) и собственного УФ-свечения ВеО свидетельствуют о возможном перераспределении энергии между этими двумя центрами свечения, рис. 6.9.

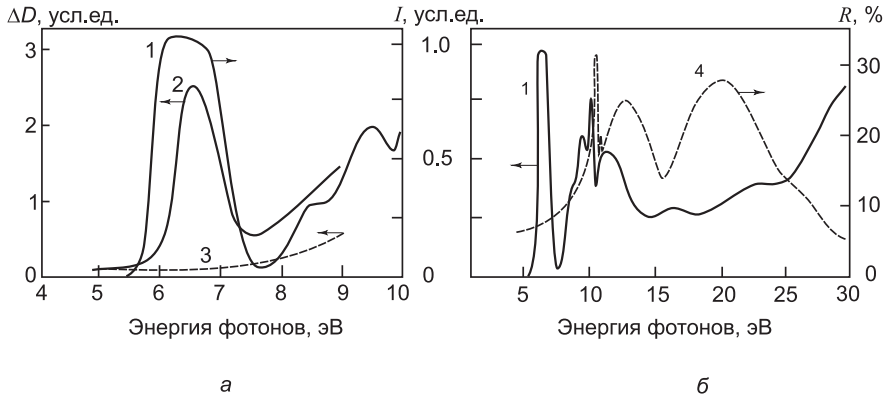


Рис. 6.8. Оптические спектры аддитивно-окрашенного (1, 2) и исходного (3, 4) кристаллов BeO при  $T=300$  К: *a* – фрагмент спектра возбуждения F-люминесценции BeO ( $E_m=3.4$  эВ) (1) и спектры оптического поглощения (2, 3); *б* – спектры возбуждения F-люминесценции (1) и отражения (4), зарегистрированные в широкой области 4–30 эВ [443]

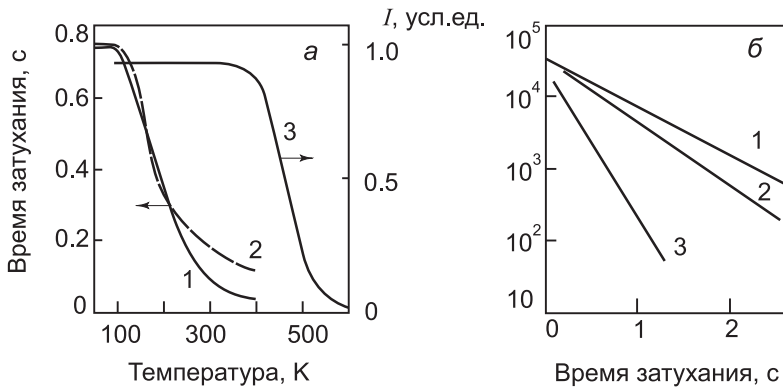


Рис. 6.9. Температурные зависимости люминесценции аддитивно-окрашенного кристалла BeO: *a* – температурные зависимости интенсивности ФЛ при 3.4 (1) и 4.9 эВ (2) (возбуждение в F-полосе); постоянной времени ИКЛ при 3.4 эВ (3); *б* – кинетика затухания ИКЛ при 3.4 эВ, измеренная при 77 (1), 440 (2) и 550 К (3) [443]

В облученных нейтронами кристаллах BeO при оптическом возбуждении в  $F^+$ -полосу поглощения наблюдается люминесценция при 3.92 эВ, обусловленная  $F^+$ -центрами. Характерное время жизни в возбужденном состоянии  $F^+$ -центров менее 20 нс [443]. На рис. 6.10 приведены спектры возбуждения и температурная зависимость интенсивности этой люминесценции. Стоит отметить, что после облучения BeO быстрыми нейтронами наряду с  $F^+$ -люминесценцией проявляются полосы (1.5–3.5 эВ) сложных дефектов (см. рис. 6.10, *a* и 6.11, *a*).

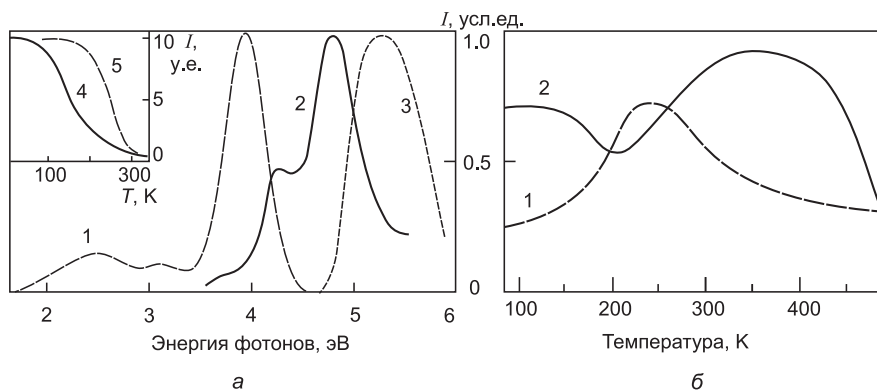


Рис. 6.10. На диаграмме *а*): спектры ФЛ ( $E_{ex} = 5.2$  эВ) (1) и возбуждения ФЛ ( $E_m = 2.5$  (2) и 3.92 эВ (3)), измеренные при  $T = 77$  К для кристалла BeO, облученного нейтронами ( $\Phi = 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ). На вставке: температурные зависимости интенсивностей полос ФЛ при 3.92 (4) и 2.5 эВ (5). На диаграмме *б*): температурные зависимости интенсивностей стационарной РЛ при 4.9 (1) и 3.4 эВ (2), измеренные для аддитивно-окрашенного кристалла BeO [466]

Полоса ФЛ при 2.5 эВ отнесена к люминесценции F-агрегатных центров. Спектр возбуждения этого свечения близок к таковому для  $F^+$ -люминесценции BeO (рис. 6.10, *а*). Термохимическая обработка также приводит не только к образованию F-центров, но и различных сложных центров. Так, после обработки кристаллов BeO в парах цинка или магния при 1900 °С создаются дефекты, обуславливающие ФЛ при 3.6 эВ (рис. 6.11, *б*) с полушириной 0.15 эВ [467]. Можно заключить, что полосы возбуждения сложных дефектов различной природы в BeO, по-видимому, одни и те же: 4.3; 4.6 и 5.2 эВ (см. рис. 6.11).

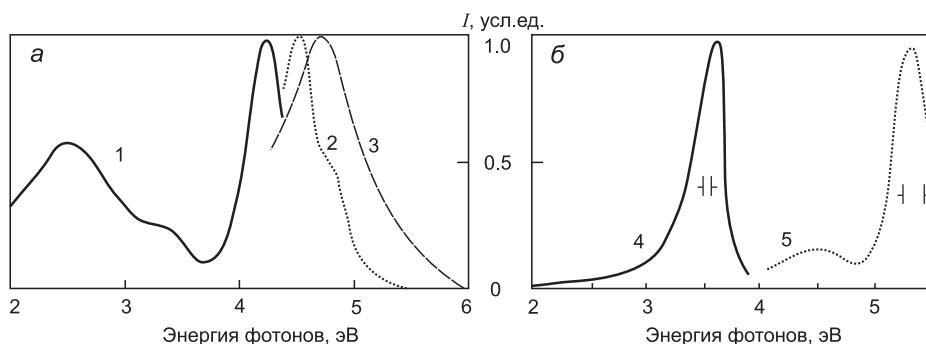


Рис. 6.11. Спектры ФЛ ( $E_{ex} = 5.6$  эВ) (1, 4) и возбуждения ФЛ ( $E_m = 2.5$  (3), 3.6 (5) и 4.25 эВ (2)), измеренные при  $T = 300$  К для кристалла BeO, облученного нейтронами ( $\Phi = 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ) (*а*) [34] и термохимически обработанного в парах изовалентного металла (цинк или магний) (*б*) [467]



## 6.2.2. Люминесценция примесных дефектов

Результаты наших многолетних спектрально-люминесцентных исследований оксида бериллия позволяют констатировать, что, по-видимому, гетеровалентные примеси не создают в монокристаллах BeO люминесцентно-активных дефектов [468–470]. В то же время синтез кристаллов BeO оптического качества, легированных изовалентными примесями Mg, Zn, и последующее их детальное исследование позволили получить свидетельства люминесцентных проявлений изовалентных дефектов в оксиде бериллия [368, 471, 472]. С фундаментальной точки зрения исследование люминесценции изовалентных дефектов актуально в области моделирования условий автолокализации электронных возбуждений. Действительно, реализация связанного с изовалентной примесью экситоноподобного электронного возбуждения, его релаксация и характерные широкие полосы люминесценции в результате его аннигиляции служат важным звеном в цепочке доказательств гипотезы о природе собственных широкополосных свечений в BeO (гл. 3., 4.).

В кристаллах оксида бериллия, легированного примесью цинка (BeO:Zn), обнаружена также интенсивная длинноволновая люминесценция в зеленой области спектра [367, 368]. Люминесценция при 2.4 эВ эффективно возбуждается рентгеновским излучением, пучком электронов и УФ-излучением в полосах при 4.3, 4.7 и 5.2 эВ (рис. 6.12) при  $T = 77$  К. При температурах выше 160 К происходит термическое тушение этой люминесценции с энергией активации 240 мэВ.

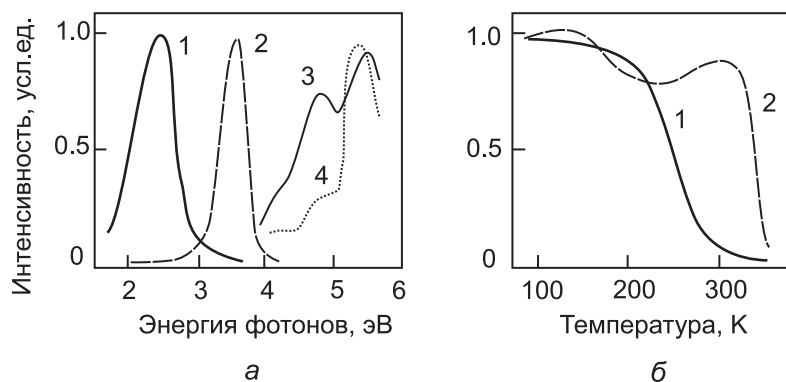


Рис. 6.12. Фотолюминесценция BeO:Zn: *а* – спектры ФЛ (1, 2) и возбуждения ФЛ (3, 4), измеренные при 77 (1, 3) и 300 К (2, 4) для кристаллов BeO:Zn (1, 3) [367] и BeO, термохимически обработанных в парах цинка (2, 4); *б* – температурные зависимости интенсивности люминесценции, измеренные в полосах при 2.4 (1) и 3.6 эВ (2) [467]

Спектрально-кинетические измерения в полосе 2.4 эВ показали наличие нескольких компонентов. Быстрый компонент с  $\tau = 30$  нс сосредоточен в широкой полосе при 2–5.5 эВ, не зависит от температуры в области 80–500 К, связан с радиационным временем жизни центра УФ-люминесценции BeO. При  $\tau > 6$  мкс и  $T > 250$  К наблюдается процесс термического тушения ИКЛ с энергией активации 0.24 эВ, которая сопоставима с таковой для тушения фото- и рентгенолюминесценции при 2.4 эВ. Затухание ИКЛ в этой временной области может быть связано с излучательными процессами в центре *зеленой* люминесценции. В кинетике ИКЛ при 2.4 эВ при  $T > 150$  К выделены три компонента:  $\tau_1 = 6.6$  мкс,  $\tau_2 = 70$  мкс ( $T = 190$  К) и  $\tau_3 = 300$  мкс ( $T = 300$  К), рис. 6.9. Анализ их температурного поведения показывает, что излучательные состояния с  $\tau_1$  и  $\tau_2$  характеризуют процессы в центре *зеленой* люминесценции, причем состояние с  $\tau_1$  расположено выше по энергии и может быть заселено термически из состояния с  $\tau_2$ , согласно распределению Больцмана. Процесс с  $\tau_2$  может быть соотнесен с реабсорбцией (или безызлучательным переносом энергии) люминесценции 6.0 эВ, которая обусловлена излучательной аннигиляцией релаксированного около примеси цинка экситона [472]. В области 80–150 К затухание ИКЛ описывается гиперболической зависимостью с показателем 1.1. Это обусловлено наличием междефектной туннельной рекомбинации в BeO:Zn в донорно-акцепторных парах  $\{Zn^+, \text{АЛД}\}$ ,  $\{Zn^+, Zn^{2+} O^-\}$ , приводящей к туннельной люминесценции в полосе при 2.4 эВ в кристаллах BeO:Zn. Отсутствие в спектрах стационарной туннельной люминесценции *зеленой* полосы свидетельствует о высокой вероятности туннельной рекомбинации в этих парах.

### 6.2.3. Оптическая активность комплексных дефектов

Спектры ОП также чувствительны к образованию агрегатных центров. Как видно из рис. 6.13, *а* поляронная полоса поглощения  $V^-$ -центров накладывается на две полосы при 3.6 и 4.3 эВ, которые проявляются в спектрах при флюенсах выше  $10^{17}$  см $^{-2}$ . Эти полосы расположены на длинноволновом спаде  $F^+$ -полосы поглощения, которая увеличивается до труднодетектируемой величины. Изменение спектров ОП при увеличении флюенса нейтронов до  $10^{19}$  и  $10^{20}$  см $^{-2}$  представлено на рис. 6.13, *б*. В спектре при флюенсе  $10^{19}$  см $^{-2}$  наблюдаются полоса с максимумом при 4.05 эВ, плечо при 3.5 эВ и полоса при 2.1 эВ, отнесенная ранее к переходам в  $V^-$ -центре. Для спектра кристалла, облученного флюенсом  $10^{20}$  см $^{-2}$ , характерно наличие широкой области поглощения с нечетко выраженными максимумами. Кристалл при этом имеет темно-коричневую окраску [473].

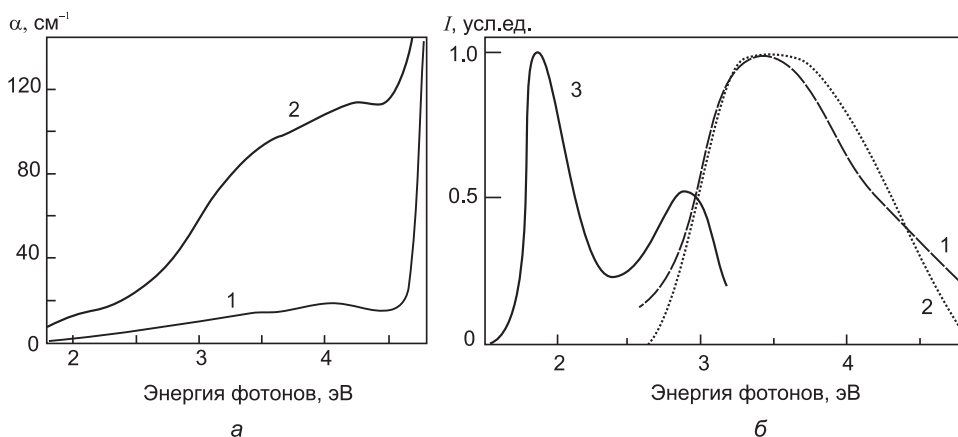


Рис. 6.13. Спектры, измеренные при  $T = 300$  К, для кристаллов BeO, облученных нейтронами ( $\Phi = 10^{19}$  (1, 3) и  $10^{20} \text{ см}^{-2}$  (2)): а – оптическое поглощение (1, 2); б – возбуждение ФЛ ( $E_m = 1.87$  эВ) (1, 2) и ФЛ ( $E_{ex} = 3.5$  эВ) (3) [34]

Образование сложных центров прослеживается также по спектрам люминесценции облученных нейтронами кристаллов. При флюенсе  $10^{17} \text{ см}^{-2}$ , кроме F- и F<sup>+</sup>-полос люминесценции, при  $T = 300$  К обнаружено свечение при 4.24 эВ, которое имеет малый стоксов сдвиг относительно спектра возбуждения, рис. 6.14, а. В этом спектре наблюдаются две полосы возбуждения с максимумами при 4.5 и 4.8 эВ. Следует отметить, что люминесценция 4.24 эВ обладает достаточно высокой температурной стабильностью, так как ее интенсивность не изменяется в области 80–400 К. В спектре люминесценции также найдена полоса ФЛ при 2.5 эВ, которая эффективно возбуждается УФ-светом при стимулировании в области 4.7 эВ.

В спектре люминесценции кристаллов, облученных  $10^{19}$  и  $10^{20} \text{ см}^{-2}$ , рис. 6.14, б, доминирующей является люминесценция при 1.87 эВ [474]. Она возбуждается в полосе с максимумом при 3.5 эВ, причем ширина этой полосы больше в кристаллах, облученных флюенсом  $10^{20} \text{ см}^{-2}$ , что связано величиной и спектральной зависимостью коэффициента поглощения, подчиняющегося формуле Смакулы [475, 476]. Из этой формулы следует, в частности, что параметры полосы поглощения гауссовой формы ( $A$  – амплитуда,  $\text{см}^{-1}$ ;  $\Delta$  – полуширина, эВ) зависят от концентрации ( $N$ ,  $\text{см}^{-3}$ ) центров оптического поглощения:

$$N = \frac{(2n^2 + 1)^2}{n^3} \frac{A\Delta}{f} \times 1.077 \times 10^{15} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-2}, \quad (6.4)$$

где  $n$  – показатель преломления,  $f$  – сила осциллятора перехода.

Общая черта люминесценции кристаллов BeO, облученных нейтронами в диапазоне флюенсов  $10^{17}$ – $10^{20}$  см<sup>-2</sup> и не подвергавшихся пострadiaционному термическому отжигу, заключается в слабой интенсивности свечения всех обнаруженных оптически-активных центров. Характерной особенностью люминесценции образцов, облученных такими высокими дозами, как  $10^{19}$ – $10^{20}$  см<sup>-2</sup>, является подавление свечения F-, F<sup>+</sup>-центров окраски и других центров, наблюдающихся при более низких флюенсах. Различные режимы термического отжига облученных кристаллов могут существенно влиять на оптические и люминесцентные свойства сложных центров в оксиде бериллия, приводя к появлению новых полос в оптических спектрах или изменению параметров исходных (до отжига) пострadiaционных полос (см. гл. 7).

### 6.3. Электронная структура дефектов

В гл. 3. были представлены доступные теоретические работы касающиеся квантово-химических расчетов электронной энергетической структуры совершенного оксида бериллия. Однако в настоящее время известно лишь очень ограниченное число таких исследований, выполненных квантово-химическими методами псевдопотенциалов [227, 229, 230], КРЭА [477], LMTO-ASA [231], кристаллического кластера [232, 234]. Результаты этих работ свидетельствуют об особенностях электронной структуры BeO по сравнению с кубическими ШЗО. В частности, в состав края зоны проводимости значительный парциальный вклад (30–40 %) вносят s-состояния кислорода, в то время как зона проводимости ШЗО сформирована в основном состояниями катиона [478]. Кроме того, расчет [234] показал, что наличие в структуре BeO двух неэквивалентных (относительно катиона) ионов кислорода: *аксиального* и *экваториального* приводит к специфике формирования края валентной зоны.

Многие особенности проявления дефектов в рекомбинационных процессах в BeO могут быть обусловлены упомянутыми отличиями электронной структуры совершенного BeO. Известно, что локальные уровни дефектов существенно влияют на миграцию, релаксацию и распад электронных возбуждений в кристалле. Если для кубических оксидов механизмы образования и электронная структура таких центров захвата для электронов и дырок в целом понятны [479], то для некубических оксидов (BeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и т. п.), анализ усложняется присутствием гексагональной оси анизотропии. В связи с этим рассмотрим результаты расчетов электронной структуры некоторых собственных и примесных дефектов оксида бериллия.

6.3.1.  $B^{2+}$ -,  $Al^{2+}$ -,  $Zn^{+}$ -,  $[Li]^0$ -центры

Для выяснения особенностей электронной структуры катионной примеси в нецентрально-симметричной потенциальной яме, реализующейся относительно регулярного катионного узла в гексагональных оксидах, были выбраны кристаллы оксида бериллия, активированные ионами  $Li^+$ ,  $B^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ . Комплексом оптических и радиоспектроскопических измерений установлено, что указанные примеси создают в  $BeO$  локальные уровни глубиной 1–2 эВ [368, 381]. Качественно эти результаты согласуются с расчетами электронной системы  $BeO:B$  методом КРЭЯ в полуэмпирическом варианте, где было установлено, что примесь бора индуцирует отщепление одного локального уровня, отстоящего на 6.2 эВ от потолка валентной зоны, и второго, — расположенного на 2.2 эВ ниже дна зоны проводимости [224, 477]. Количественное расхождение с экспериментальными результатами объясняется пренебрежением в этих расчетах спиновой поляризацией. В этой связи, проведен расчет парамагнитных локальных центров, связанных с примесями лития, бора, алюминия и цинка, при явной зависимости гамильтониана от ориентации спина [257, 480, 481].

Расчет электронной структуры локальных центров с учетом реальной гексагональной структуры  $BeO$  выполнен неэмпирическим методом кристаллического кластера, который сочетая точность техники многократного рассеяния при решении одночастичного уравнения Шредингера с прямым учетом дальнедействующего кулоновского взаимодействия в кристалле, в хорошем количественном согласии с экспериментом передает электронную структуру как совершенных кристаллов, так и точечных дефектов в них [482–485]. В качестве моделей центров были выбраны кластеры вида  $[MeO_4]^{6-}$ , где  $Me = Li, B, Al$ . Выбор размера и заряда кластера для моделирования ситуации захвата носителя заряда примесными ионами и последующим созданием радиационных парамагнитных центров  $B^{2+}$ ,  $Al^{2+}$ ,  $[Li]^0$  [381] проведен в соответствии с результатами расчета электронной структуры совершенного кристалла  $BeO$  [234], где был использован кластер  $[BeO_4]^{6-}$ , и данными [241]. Центры имеют нулевой, по отношению к решетке, эффективный электрический заряд, что в первом приближении позволило пренебречь релаксацией окружения. Кластер  $[ZnO_4]^{7-}$  использован для моделирования  $Zn^{+}$ -центра захвата. Симметрия всех кластеров ( $C_{3v}$ ) соответствовала таковой для регулярного катиона  $BeO$ . Поэтому в ближайшем окружении можно выделить два типа анионов: один расположен на оси  $C_3$  (*аксиальный*) и три в плоскости, перпендикулярной этой оси (*экваториальные*). Результаты расчета энергий одноэлектронных состояний с учетом спиновой поляризации и их

парциальный состав для перечисленных выше кластеров представлены в табл. 8.5 и 8.6. В энергетическом спектре кластеров  $[\text{VO}_4]^{6-}$  и  $[\text{AlO}_4]^{6-}$  можно выделить четыре области.

1. Первую область составляют заполненные орбитали с обеими ориентациями спина, начиная с  $1e^+$  и кончая  $3a_1$ . Парциальный состав этих спин-орбиталей ( $2p$ -орбитали кислорода) совпадает с таковым для валентных орбиталей кластера  $[\text{BeO}_4]^{6-}$  [234]. В энергетических диаграммах В- и Al-кластеров эта группа спин-орбиталей может быть сопоставлена с состояниями валентной зоны кристалла.

2. Вторая область энергетического спектра образована  $1a_1^+$ - и  $1a_1^-$ -орбиталями, которые формируют дно валентной зоны и, кроме  $p$ -состояний аниона, включают  $s$ -состояния алюминия или бора. Подобные состояния отсутствуют в других кластерах. Таким образом, примеси бора и алюминия индуцируют локальный уровень, заполненный двумя электронами и лежащий ниже вершины валентной зоны на 4 эВ, что качественно согласуется с результатами работы [477].

3. Третья область энергетического спектра образована вакантными орбиталями  $4a_1^-$ ,  $5a_1^+$ ,  $5a_1^-$ , которые могут быть связаны с состояниями зоны проводимости. В парциальный состав дна зоны проводимости значительный вклад дают  $3s$ -состояния кислорода. Величина этого вклада согласуется с таковой для совершенного BeO [234]. Вклад  $p$ -состояний примеси в  $5a_1^+$ - и  $5a_1^-$ -орбитали пренебрежимо мал.

4. Четвертая область энергетического спектра представлена орбиталью  $4a_1^+$  (последней из заполненных в основном состоянии спин-орбиталей). Введение примесей бора или алюминия в решетку BeO приводит в целом к одинаковым последствиям: вблизи дна зоны проводимости возникает локальный уровень с одним электроном, который отстоит на величину 1.09 эВ ( $\text{V}^{2+}$ -центр) и 0.71 эВ ( $\text{Al}^{2+}$ -центр). Парциальный состав этого уровня не содержит вклада состояний ни одной из обсуждаемых примесей.

Из анализа распределения электронной плотности следует, что характер локализации электронного заряда на анионе обуславливает его эффективный заряд, близкий к единице, что согласуется с расчетами электронной структуры щелочно-земельных оксидов [485] и BeO [234]. Однако примесные катионы характеризуются эффективным зарядом +2.6, превышающим таковой для регулярного катиона в BeO. Можно сделать вывод о лишь частичной локализации захваченного электрона на примесных ионах  $\text{V}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ . Из табл. 8.5 следует, что значительный вклад в  $4a_1^+$ -орбиталь вносят  $2p$ - и  $3s$ -состояния кислорода и состояния межсферной области. Увеличение размера кластера может привести, согласно [234], к возрастанию вклада состояний бериллия

в дно зоны проводимости и, следовательно, в отщепляемый от нее локальный уровень. Однако увеличение вклада состояний примеси при этом не произойдет. Таким образом, примеси бора и алюминия индуцируют отщепление от дна зоны проводимости локального уровня, который нельзя рассматривать как чисто *примесный* уровень. Действительно, с одной стороны, трехзарядные ионы бора и алюминия являются изоэлектронными с  $\text{Be}^{2+}$ , с другой стороны, их вторые потенциалы ионизации (25.15 и 18.82 эВ) превышают второй потенциал ионизации  $\text{Be}^{2+}$  (18.21 эВ). Такие примеси в  $\text{BeO}$  должны индуцировать отщепление локальных уровней от дна зоны проводимости [365].

Этот вывод согласуется с данными радиоспектроскопических измерений [334], согласно которым волновая функция захваченного электрона является суперпозицией гибридных  $s$ - и  $p$ -орбиталей бора и экваториального кислорода с определяющим вкладом последнего. С использованием методики [485] были оценены изотропные константы сверхтонкой структуры (СТС), которые оказались равными 36 Гс для  $\text{B}^{2+}$  и 55 Гс для  $\text{Al}^{2+}$ . Эти значения находятся в плохом количественном согласии с экспериментальными результатами 91 и 187 Гс, соответственно. Однако качественно верная тенденция возрастания расчетной константы СТС от  $\text{B}^{2+}$  к  $\text{Al}^{2+}$  имеет место. Количественное расхождение может быть объяснено большей долей спиновой плотности в межсферной области, вклад которой не учитывался при расчетах константы СТС.

Замещение регулярного катиона в оксиде бериллия двухзарядным ионом  $\text{Zn}^{2+}$  также, как и в случае примеси  $\text{Me}^{3+}$ , приводит к отщеплению локального уровня  $4a_1^+$  (табл. 8.6) с одним электроном, расположенным на 1.1 эВ ниже дна зоны проводимости (для электрона со спином *вверх*). При этом второй локальный уровень не возникает. Принципиальное отличие от предыдущего случая заключается в заметном вкладе  $s$ -состояний цинка в парциальный состав уровня, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [368].

Кластер  $[\text{LiO}_4]^{6-}$  моделирует дырочный центр  $[\text{Li}]^0$ , возникающий при замещении регулярного катиона в  $\text{BeO}$  ионом лития. По аналогии с предыдущими случаями область (1) энергетического спектра сопоставлена с состояниями валентной зоны кристалла. Область (3) энергетического спектра составляют вакантные орбитали, начиная с  $4a_1$  и кончая  $5e$ , образованные  $2p$ - и  $3s$ -состояниями анионов. Примесь лития дает лишь небольшой вклад в  $4a_1$ -орбиталь состояний (табл. 8.6).

Область (4) энергетического спектра составляет орбиталь  $3a_1$ , расположенная на 1.35 эВ выше потолка валентной зоны. Она содержит один электрон со спином *вверх*, что моделирует захват дырки на ор-

битали со спином *вниз*. Парциальный состав этой орбитали обусловлен в основном  $2p$ -состояниями аксиального кислорода при незначительном вкладе  $s$ -состояний примеси. Подобный уровень отсутствует в энергетическом спектре кластера  $[\text{BeO}_4]^{6-}$  [234]. После делокализации дырки энергетическое положение этого уровня по отношению к  $4e$ -орбитали составляет 0.10 для  $3a_1^+$ -орбитали и около +0.03 эВ – для  $3a_1^-$ -орбитали.

Следует отметить, что в вычислительной физике твердого тела задача квантово-химического расчета электронной структуры дырочных центров считается одной из наиболее сложных ввиду необходимости корректного учета релаксации решетки, величина которой при локализации дырки на центре захвата достигает значительной степени. Хотя в рамках данной расчетной схемы не производился учет релаксации решетки, но тенденция изменения характера парциального состава при переходе от изовалентной примеси к гетеровалентным распространяется, по-видимому, и на дырочный  $[\text{Li}]^0$ -центр.

Подытоживая обсуждение результатов кластерного расчета электронной структуры примесных центров (табл. 8.5 и 8.6), отметим, что в BeO с гетеро- и изовалентными примесями происходит отщепление локальных уровней в запрещенную зону: при замещении регулярного катиона в оксиде бериллия ионами  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  от дна зоны проводимости, а при замещении ионами  $\text{Li}^+$  – от потолка валентной зоны. Для гетеровалентных примесей парциальный состав этих локальных уровней захвата соответствует таковому для краев зоны проводимости ( $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ). Изовалентная примесь цинка дает заметный вклад в парциальный состав этого уровня. Указанные особенности электронного строения могут служить причиной различий в спектрально-люминесцентных проявлениях гетеро- и изовалентных примесей. Действительно, изовалентная примесь цинка в оксиде бериллия способствует локализации экситонов. Излучательная аннигиляция связанного с примесью цинка релаксированного экситона дает полосу люминесценции при 6.0 эВ [368, 472]. В то же время рекомбинационные процессы с участием гетеровалентных примесей приводят к возбуждению одной и той же люминесценции при 4.9 эВ, характерной для совершенного кристалла оксида бериллия [457] и обусловленной излучательной аннигиляцией автолокализованного экситона. В связи с этим результаты расчета согласуются с концепцией, что гетеровалентные примесные центры  $\text{B}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{2+}$ ,  $[\text{Li}]^0$  обуславливают лишь рекомбинационную сборку автолокализованного экситона при возбуждении собственной люминесценции при 4.9 эВ в рекомбинационных процессах с участием данных гетеровалентных примесных центров.



### 6.3.2. F- и F<sup>+</sup>-центры окраски

**F-центр.** Экспериментально наблюдаемые отличия свойств F-центра в BeO от таковых для щелочно-земельных оксидов включают в себя дихроизм F-полосы оптического поглощения, излучательные переходы из возбужденного синглетного состояния и отсутствие фотоконверсии F→F<sup>+</sup>. Причины этого следует искать в особенностях электронной структуры F-центра в BeO.

В работе [486] выполнен квантово-химический расчет параметров F-центра BeO методом рассеянных волн с использованием модели внедренного кластера (рис. 6.14). Аппроксимация функционала локальной плотности проведена с учетом коррекции самовзаимодействия. Электронная структура совершенного кристалла BeO при этом моделировалась кластером [Be<sub>5</sub>O<sub>13</sub>]<sup>16-</sup>, а F-центру соответствовал тот же самый кластер, но с удаленным центральным анионом и соответствующим числом электронов. Была выбрана точечная группа симметрии C<sub>3v</sub>, в соответствии с неприводимыми представлениями которой в дальнейшем классифицировали одноэлектронные состояния.

Расчет электронной структуры кластера [V + 2e Be<sub>5</sub>O<sub>12</sub>]<sup>16-</sup>, моделирующего F-центр в кристалле, был выполнен [486] с фиксированным значением потенциала коррекции (Δ = 1.1 Ry), полученным для кластера [Be<sub>5</sub>O<sub>13</sub>]<sup>16-</sup>, моделирующего совершенный кристалл BeO. Из схемы одноэлектронных состояний (рис. 6.14, табл. 6.1) видно, что F-центр в BeO является более глубоким донорным центром, чем таковой для MgO. Волновая функция основного a<sub>1</sub> состояния также более локализована по-сравнению с таковой для кристалла MgO.

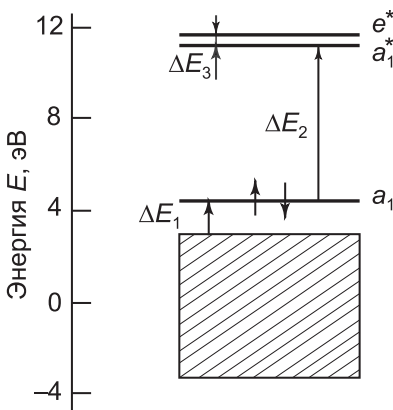


Рис. 6.14. Одноэлектронный спектр F-центра в BeO [486]

Таблица 6.1  
Основные параметры  
электронной структуры  
F-центра в BeO, эВ [486]

Переход	Расчет	Эксперимент [342, 466]
ΔE <sub>1</sub>	1.319	—
ΔE <sub>2</sub>	7.328	6.30
ΔE <sub>3</sub>	0.030	0.25

Примечание. ΔE<sub>1</sub> – зазор между вершиной ВЗ и основным состоянием a<sub>1</sub>; ΔE<sub>2</sub> – энергия поглощения F-центра; ΔE<sub>3</sub> – расщепление возбужденного состояния F-центра.

**F<sup>+</sup>-центр.** Нам известны лишь две работы, посвященные теоретическим расчетам электронной структуры F<sup>+</sup>-центра в оксиде бериллия [448, 449]. В первой из них [448] выполнены расчеты электронной структуры F<sup>+</sup>-центра в оксиде бериллия с использованием модели точечных ионов, которая дает величину энергии оптического перехода  $^1S \rightarrow ^2P$  в F<sup>+</sup>-центре, равной 6.56 эВ. Причем показано, что учет ковалентности и искажения решетки незначительно влияет на энергию поглощения F<sup>+</sup>-центра, однако существенно сказывается на значениях констант сверхтонкого взаимодействия. В работе [449], которая является развитием [448], изучено влияние конечных размеров ионов на положение энергетических уровней F<sup>+</sup>-центра. В табл. 6.2 представлены основные выводы этих работ.

Таблица 6.2

**Результаты расчета энергии оптических переходов в F<sup>+</sup>-центре BeO [448, 449]**

Модель	Переход	Базис	Энергия, эВ	Расщепление, эВ
Точечные ионы	$A_1 \rightarrow A_1$	$s, p$	6.56	—
	$A_1 \rightarrow A_1$	$s, p, d, f$	6.07	—
	$A_1 \rightarrow A_1$	$s, p$	7.66	0.06
	$A_1 \rightarrow E$	$s, p$	7.72	
Неточечные ионы	$A_1 \rightarrow A_1$	$s, p$	8.16	—
	$A_1 \rightarrow A_1$	$s, p, d, f$	8.35	—
	$A_1 \rightarrow A_1$	$s, p$	8.54	0.22
	$A_1 \rightarrow E$	$s, p$	8.76	

Наиболее значимые результаты заключаются в следующем: полоса оптического поглощения F<sup>+</sup>-центра находится в ВУФ-области спектра. Для F<sup>+</sup>-центра в кристаллах BeO со структурой вюрцита из-за локальной симметрии  $C_{3v}$  должно наблюдаться расщепление возбужденного  $p$ -состояния на компоненты  $A_1$  и  $E$ . Причем  $E$ -уровень лежит по энергии выше уровня  $A_1$  на величину 0.06–0.22 эВ.

## 7. Накопление, отжиг и трансформация дефектов

Широкозонные оксиды относятся к системам, в которых при нормальных условиях распад электронных возбуждений не сопровождается созданием радиационных дефектов [370]. Это касается как кубических щелочно-земельных оксидов, в которых не найдены эффекты автолокализации электронных возбуждений, так и более сложных по кристаллической структуре и составу оксидных соединений ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{YAlO}_3$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  и т.п.), в которых факт существования автолокализованных электронных возбуждений считается установленным [302, 487]. Таким образом, широкозонные оксиды отличаются высокой устойчивостью к воздействию УФ- и рентгеновского излучений, влияющих только на электронную подсистему кристалла и осуществляющих перезарядку существующих примесей и дефектов решетки. Проблемы эволюции дефектов в оксиде бериллия целесообразно рассматривать отдельно для разных классов дефектов: *биографические* точечные дефекты при подпороговом облучении и *радиационные* дефекты при надпороговом облучении.

### 7.1. Биографические дефекты

В гл. 5 были рассмотрены основные собственные и примесные точечные дефекты оксида бериллия и их свойства. Воздействие подпорогового ионизирующего излучения приводит лишь к изменению зарядового состояния биографических дефектов. Кривая накопления имеет простой одностадийный характер. Предельная концентрация носителей заряда, локализованных на дефектах, определяется условиями облучения и концентрацией биографических дефектов. Термический отжиг таких дефектов заключается в изменении их зарядового состояния при термостимулированной делокализации носителей заряда, что сопровождается теми или иными рекомбинационными процессами. Основная задача при исследовании эволюции биографических дефектов сводится к изучению характеристик и параметров отжига, процессов рекомбинации делокализованных носителей и сопровождающих это физических явлений.

Значительный объем важной информации о точечных дефектах в оксиде бериллия получен методами термостимулированной люми-

несценции (ТСЛ) и неизотермической релаксации парамагнитных центров, т. е. путем отжига радиационных дефектов и наблюдения протекающих при этом термоактивационных рекомбинационных процессов. Количественные параметры найдены методами модуляционной термоактивационной спектроскопии центров захвата.

### 7.1.1. ТСЛ и неизотермическая релаксация парамагнитных центров (80–700 К)

Общая картина ТСЛ кристаллов BeO с гетеровалентными примесями представлена на рис. 7.1, *a*. Наиболее изученной является область температур  $T > 300$  К. Интерес к ТСЛ BeO в высокотемпературной области отражен в многочисленных публикациях и обусловлен в основном дозиметрическими аспектами использования этого материала [15, 20, 343, 458, 459, 461, 488–506]. Ранние резуль-

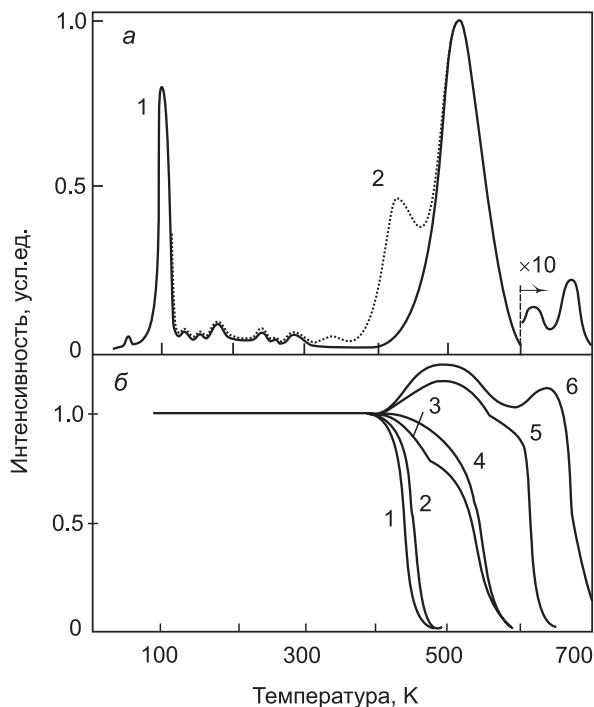


Рис. 7.1. На диаграмме *a*): кривые термостимулированной люминесценции кристаллов BeO:B (1) и BeO:Li (2) после рентгеновского облучения при 80 К, измеренные в спектрально-интегральном режиме (1.2–6.2 эВ) со скоростью линейного нагрева 0.3 К/с. На диаграмме *б*): кривые неизотермической релаксации интенсивности сигналов ЭПР от парамагнитных центров: 1 – [Li]<sup>0</sup>, 2 – Al<sup>2+</sup>, 3 – B<sup>2+</sup>, 4 – V<sup>0</sup>, 5 – V<sup>-</sup> и 6 – V<sub>m</sub> [44]

таты разных авторов, полученные на поликристаллических образцах BeO, отличаются друг от друга по положению, форме, интенсивности, количеству пиков ТСЛ. Это связано с различной технологией приготовления и примесным составом образцов. *Дозиметрический* пик ТСЛ в оксиде бериллия расположен в области 400–550 К. Несмотря на отличия в данных ранних авторов, в более позднее время возобладала точка зрения Гэммиджа [491], утверждавшего, что в керамических образцах BeO промышленного производства во всех случаях ТСЛ в области дозиметрического пика имеет одну и ту же природу. Попытки связать интенсивности пиков ТСЛ с концентрацией примесей в керамике BeO промышленного производства, полученной из разных источников, успеха не имели [500]. Преднамеренное легирование керамического BeO ионами щелочных металлов в концентрации до 0.5 мас. % привело к усилению ТСЛ при 450 К, особенно это проявилось в BeO:Li [20]. Механизм создания центров захвата одновалентной примесью по данным работ [20, 500] является косвенным. Сопоставление кривых неизотермического отжига парамагнитных центров и ТСЛ керамического BeO выявило дырочный характер пика при 430–450 К (природа его долгое время продолжала оставаться невыясненной) и электронный характер пика при 500 К, связанного с термическим распадом  $Al^{2+}$ -центров [491, 492].

Систематическое изучение термоактивационных рекомбинационных процессов и природы центров захвата стало возможным после появления отечественных номинально-чистых и легированных гетеро- и изовалентными примесями кристаллов BeO высокого оптического качества (1980 г.). Интенсивность ТСЛ в нелегированных кристаллах при  $T > 300$  К крайне низка. Сопоставление интенсивностей пиков ТСЛ в легированных кристаллах BeO с концентрацией парамагнитных центров (табл. 7.1), а также с кривыми неизотермического отжига этих центров (рис. 7.1, б) показало, что термический распад дырочного  $[Li]^0$ - и электронных  $B^{2+}$ - и  $Al^{2+}$ -центров обуславливает пики ТСЛ при 430, 540 и 580 К [501, 503]. Наблюдаемый дозиметрический пик в BeO, таким образом, является суперпозицией этих трех пиков, что согласуется также с наблюдаемой нелинейностью дозовой зависимости [499] дозиметрического пика: при экспозиционной дозе рентгеновского излучения  $10^{-2}$  Кл/кг присутствует простой пик при 430–450 К; при увеличении дозы в области 500 К проявляется второй пик, который при дозе более 0.3 Кл/кг доминирует [497, 499] (рис. 7.2). Фотостимуляция в коротковолновую полосу оптического поглощения  $[Li]^0$ -центра (3.65 эВ) приводит к эффективному «стиранию» низкотемпературной части дозиметрического пика, обусловленной термическим распадом данных дырочных центров [496].

Таблица 7.1

**Интенсивности (усл. ед.) сигналов ЭПР и пиков ТСЛ легированных кристаллов оксида бериллия**

Параметры		Обозначение образца BeO				
		BeO:Na	BeO:Al	BeO:B	BeO:Li, B	BeO:Li, Al
Дефект	$B^{2+}$	5	6	53	11	30
	$Al^{2+}$	—	—	—	73	27
	$[Li]^0$	—	—	—	80	20
	$V^-$	24	40	4	—	—
	$V_B$	16	13	25	10	18
$T_m, K$	110	100	100	97	98	98
	130	—	—	—	1	—
	160	1	—	—	—	—
	180	12	10	3	1	1
	260	1	—	—	3	2
	290	1	—	—	5	3
	320	1	—	—	—	—
	450	10	8	20	320	137
	510	80	120	800	500	270

Примечание. Дефект – означает сигнал ЭПР от парамагнитного центра, указанного во второй колонке;  $T_m$  – температурное положение максимума пика ТСЛ (скорость нагрева 0.3 K/c). Интенсивности одного и того же пика ТСЛ (сигнала ЭПР) сопоставимы для разных кристаллов. Прочерк означает, что пик ТСЛ при указанной температуре не наблюдается.

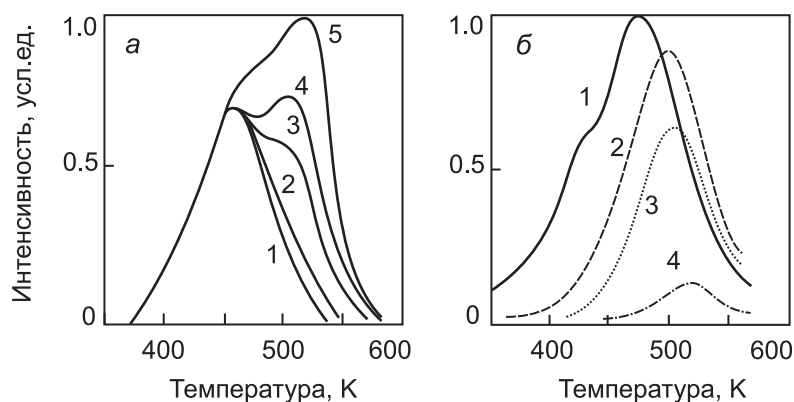


Рис. 7.2. Свидетельства неэлементарности дозиметрического пика ТСЛ в BeO: *a* – кривые ТСЛ после рентгеновского облучения различными дозами (Кл/кг): 1 – 0.1, 2 – 0.2, 3 – 0.5, 4 – 1.0, 5 – 2.0; *б* – зависимость формы пика ТСЛ в кристалле BeO:Li, B от времени фотообесцвечивания при  $\lambda = 365$  нм (мин): 1 – 0; 2 – 10, 3 – 20, 4 – 60 [496]

турная часть дозиметрического пика, обусловленная термическим распадом  $B^{2+}$ -,  $Al^{2+}$ -центров, характеризуется более высокой оптической устойчивостью. Поэтому известный факт оптического фединга дозиметрического пика следует отнести к низкой оптической устойчивости  $[Li]^0$ -центров [496, 506].

Измерение количественных параметров термоактивационных процессов в области дозиметрического пика позволило выявить дополнительные особенности. Результаты измерений фракционного термовысвечивания кристаллов BeO, легированных различными примесями, приведены в табл. 7.2, а типичный спектр фракционного термовысвечивания показан на рис. 7.3.

Таблица 7.2

**Термоактивационные параметры дозиметрического пика ТСЛ в BeO по данным фракционного термовысвечивания [506]**

Образец	Дефект	$T_m$ , K	$\lg \langle S \rangle$ , $c^{-1}$	$\langle E \rangle$ , эВ
BeO:Na	$B^{2+}$	450	17.0	1.77
BeO:Al		480	14.5	1.71
BeO:Li, Al		485	13.5	1.55
BeO:Li, B		490	13.0	1.52
BeO:B		500	12.0	1.50
BeO:Li, Al	$[Li]^0$	405	16.0	1.47
BeO:Li, B		430	15.0	1.45

Примечание.  $T_m$  – температурное положение максимума пика ТСЛ (скорость нагрева 0.3 K/c); экспериментальные средние значения энергии активации  $\langle E \rangle$  и частотного фактора  $\langle S \rangle$ , определенные по данным фракционного термовысвечивания.

Для всех кристаллов BeO характерно наличие в области дозиметрического пика максимума парциальных светосумм, положение которого изменяется от образца к образцу [506, 507]. Причиной этого может быть, во-первых, изменение вклада в светосумму различных типов центров захвата, во-вторых, изменение распределение элементарных термоактивационных процессов по средним энергиям термической активации  $\langle E \rangle$  и по средним частотным факторам  $\langle S \rangle$ . Очевидно, что в кристаллах BeO без примеси лития решающей является вторая причина. Как следует из табл. 7.2, понижение содержания гетероактивных примесей в кристалле ведет к возрастанию  $\langle S \rangle$  и понижению температуры дозиметрического пика, что согласуется с теорией метода фракционного высвечивания [508, 509]. Энергия активации  $\langle E \rangle$

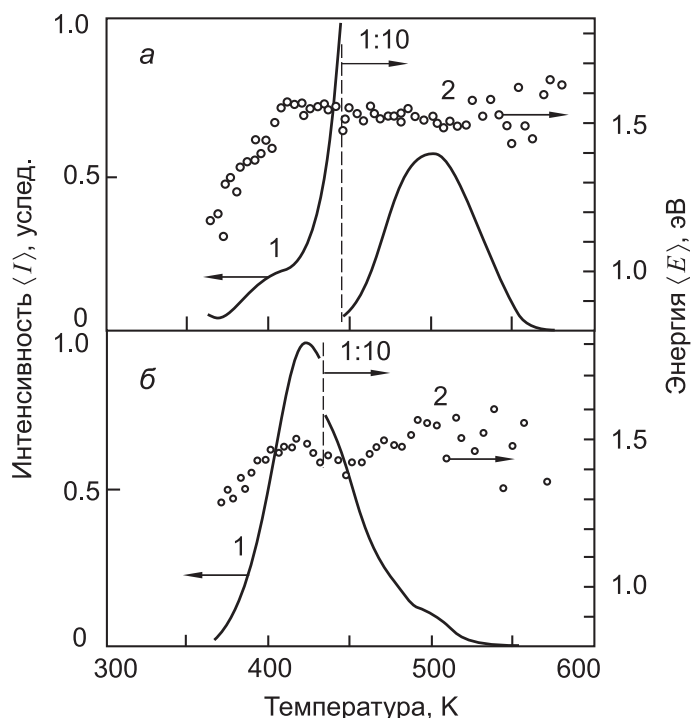


Рис. 7.3. Температурные зависимости парциальных светосумм  $\langle I \rangle$  (1) и средней энергии активации  $\langle E \rangle$  (2), измеренных методом фракционного термовысвечивания кристаллов BeO:B (a) и BeO:Li (б) [506]

при этом также возрастает, что может быть связано с зависимостью  $\langle E \rangle$  от распределения дефектов по кристаллу (в частности, от расстояния между ними) вследствие поляризации кристалла дефектами даже при отсутствии кулоновского взаимодействия между ними [510]. Кроме того, повышенное значение  $\langle E \rangle$  и  $\langle S \rangle$  в области дозиметрического пика объясняется наличием термоактивированного ионного процесса в катионной подрешетке BeO [343, 506, 511].

Наибольшей термической стабильностью в BeO обладают дырочные центры на основе катионных вакансий  $V^0$ ,  $V^-$ ,  $V_B$ . Неизотермическая релаксация парамагнитных центров  $V^-$ ,  $V_B$  происходит при  $T = 620$  и  $680$  К, рис. 7.1, б. Термический распад дырочных  $V^-$  и  $V_m$ -центров обуславливает относительно слабые пики ТСЛ при 620 и 680 К [501, 503], рис. 7.1, а. Пик ТСЛ, сопровождающий термический распад  $V^0$ -центра, до сих пор не обнаружен. Этот процесс изучен лишь методом ЭПР. Несмотря на то, что при температуре выше 16 К  $V^0$ -центры не регистрируются методом ЭПР, они тем не менее существуют в кристалле при комнатной температуре и стабиль-



ны. Во всяком случае, они образуются рентгеновским облучением при  $T = 300$  К и не распадаются при длительном хранении. Неизотермическая релаксация сигналов ЭПР  $V^0$ -центров происходит в интервале температур 500–600 К, то есть ниже температуры ионизационного распада  $V^-$ -центров [512]. После отжига исходная концентрация  $V^0$ -центров восстанавливается повторным рентгеновским облучением. Одновременно с уменьшением интенсивности сигналов от  $V^0$ -центров наблюдается соответствующее увеличение сигналов от дырочных  $V^-$ -центров [392]. Совокупность приведенных данных позволяет интерпретировать процесс отжига как термоактивированную делокализацию одной из дырок  $V^0$ -центра (ионизация центра) с конверсией его в  $V^-$ -центр:



В керамике *Thermalox 995* были отмечены дополнительные пики ТСЛ неизвестной природы при 805 и 905 К [459, 498], которые в монокристаллах BeO до сих пор не обнаружены.

Область температур  $T < 350$  К долгое время оставалась неизученной. Во-первых, основные усилия исследователей были сосредоточены на практически важной области основного дозиметрического пика ТСЛ BeO (300–600 К); во-вторых, эта область температур была трудна для изучения термоактивационных рекомбинационных процессов, поскольку при данных температурах в номинально-чистых и легированных гетеровалентными примесями образцах BeO изменения концентрации парамагнитных центров методом ЭПР обнаружено не было [503], не было также известно подходящих (термо) люминесцентных зондов. Известно лишь несколько работ описательного характера, посвященных ТСЛ поликристаллического BeO в области 80–300 К. При скорости нагрева 0.4 К/с были обнаружены пики ТСЛ при 100, 150, 180, 210, 260 и 300 К. В особо чистых образцах наблюдали только лишь два первых пика. Связать наличие пиков ТСЛ с примесями авторам работы [315] не удалось. В работе [513] отмечено наличие в керамическом BeO пиков при 95, 150, 180, 220 и 270 К, природа которых осталась невыясненной.

Положение кардинально изменилось с появлением отечественных монокристаллов BeO оптического качества, легированных изовалентными примесями (Zn, Mg), и открытием высокой фоточувствительности дырочных центров  $[Li]^0$  [506]. В самом деле, согласно теории изоэлектронных примесей [365], изовалентные примеси должны индуцировать более мелкие локальные уровни захвата, чем гетеровалентные.

В кристаллах оксида бериллия, легированных изовалентной примесью цинка, обнаружены два новых пика ТСЛ при 160 и 320 К [368,

467, 514], рис. 7.4, которых нет в номинально-чистых и легированных гетеровалентными примесями кристаллах BeO. Сопоставление пика при 320 К с кривыми неизотермической релаксации спектров ЭПР, рис. 7.4, позволило идентифицировать этот пик ТСЛ как обусловленный делокализацией электронов с  $Zn^{+}$ -центров захвата [368, 467]. Данный центр захвата характеризуется высокой фоточувствительностью в видимой области: его спектр фоторазрушения имеет максимум при 2.2 эВ, рис. 7.4. Используя  $Zn^{+}$ -центр в качестве электронно-

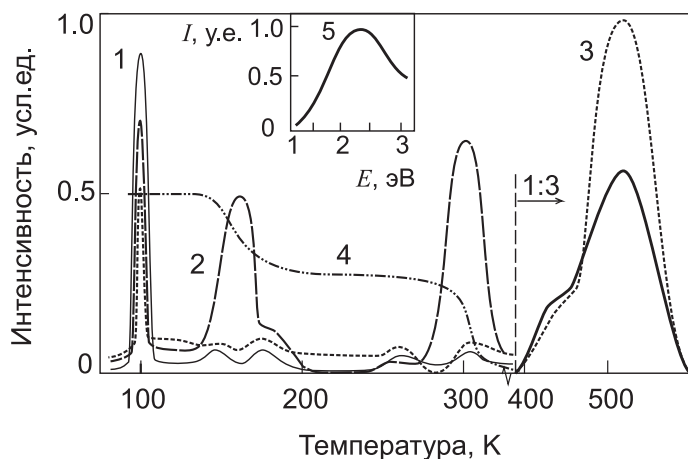


Рис. 7.4. Кривые термостимулированной люминесценции кристаллов BeO (1), BeO:Zn (2), BeO:Mg (3); неизотермической релаксации интенсивности сигнала ЭПР парамагнитного центра  $Zn^{+}$  (4); спектр фоторазрушения электронного  $Zn^{+}$ -центра (5) [467]

го, а  $[Li]^0$ -центр в качестве дырочного термолюминесцентного зонда методом селективной оптической перезарядки был установлен дырочный характер пиков ТСЛ при 100, 160 и 180 К [467]. С точки зрения теории изоэлектронных примесей [467, 515] цинк в BeO не должен был бы образовывать электронных центров, вследствие неблагоприятного соотношения вторых потенциалов ионизации  $Be^{2+}$  и  $Zn^{+}$ . Однако это ограничение смягчается из-за отличий в структуре остовных оболочек. Кроме того, хотя короткодействующий потенциал примесного центра в первую очередь определяется разностью атомных псевдопотенциалов катиона примеси и регулярного катиона [515], вклад в него вносит также релаксация окружающих ионов, возникающая из-за различия в ионных радиусах. Помимо этого необходимо учитывать эффекты экранирования и возможные проявления эффекта Яна–Теллера. Реальная энергия связи носителя заряда может также измениться и вследствие релаксации решетки после его локализации [516].

К настоящему времени в ЦЗО с изовалентными примесями идентифицированы как электронные  $\text{Me}^+$ -, так и дырочные  $\text{Me}^{2+}\text{O}^-$ -центры захвата, где  $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Be}, \text{Zn}$ . Несмотря на то, что все дырочные центры при этом имеют схожую структуру  $\text{Me}^{2+}\text{O}^-$  (локализация дырки происходит на соседнем с примесью анионе), можно выделить два характерных механизма, обуславливающих локализацию дырки: *деформационный* ( $r_n > r_m$ ) и *поляризационный* ( $r_n < r_m$ ), где  $r_n$ ,  $r_m$  – ионные радиусы примеси и регулярного катиона. Сигнал ЭПР дырочных центров обнаружен лишь для систем с поляризационным механизмом захвата дырки ( $\text{MgO}:\text{Be}$  [517–519],  $\text{SrO}:\text{Mg}$  [520]). Для систем с деформационным механизмом ( $\text{MgO}:\text{Ca}$  [303, 518]) предполагается применимой модель примесного аналога полярона малого радиуса [435, 518], согласно которой дырка совершает туннельные и термоактивационные перескоки между окружающими примесью анионами. Проведенный анализ возможности образования подобных центров захвата в  $\text{BeO}:\text{Zn}$  показывает, что наряду с электронным  $\text{Zn}^+$ -центром не исключено образование дырочного  $\text{Zn}^{2+}\text{O}^-$ -центра, табл. 7.3.

Таблица 7.3

**Параметры изовалентных примесных центров захвата**

Система	Максимум пика ТСЛ, К		$\frac{r_n}{r_m}$	$\Delta U$ , эВ	$\Delta E_g$ , эВ	Ссылка
	$\text{Me}^{2+}\text{O}^-$	$\text{Me}^+$				
$\text{MgO}:\text{Be}$	180 <sup>1</sup>	150	0.47	–3.2	–2.4	[517–519]
$\text{SrO}:\text{Mg}$	125 <sup>1</sup>	*	0.69	–4.0	*	[520, 521]
$\text{CaO}:\text{Mg}$	*	100 <sup>1</sup>	0.66	–3.2	–0.7	[521, 522]
$\text{MgO}:\text{Ca}$	48	—	1.45	+3.2	+0.7	[303, 523]
$\text{BeO}:\text{Zn}$	160	320 <sup>1</sup>	2.38	+0.2	+7.2	[368]
$\text{BeO}:\text{Mg}$	290	*	2.13	+3.2	+2.4	[43]

Примечание. Индекс «<sup>1</sup>» означает, что обнаружен ЭПР сигнал от соответствующего центра; прочерк означает, что в исследованной области температур сигнал ЭПР не проявляется; \* – данные отсутствуют; максимум пика ТСЛ дает оценочное значение температуры распада соответствующего центра захвата.  $\Delta U$  – разность вторых потенциалов ионизации катионов матрицы и примеси;  $\Delta E_g$  – разность величин запрещенных зон матрицы и аналогичного соединения примеси.

Поскольку в  $\text{BeO}$  присутствуют два пика ТСЛ, обусловленные примесью цинка, и один из них интерпретирован как термическое разрушение электронного  $\text{Zn}^+$ -центр захвата, то второй дырочный пик ТСЛ при 160 К уместно связать с  $\text{Zn}^{2+}\text{O}^-$ -центром, структура которого должна быть подобной таковой для  $\text{Ca}^{2+}\text{O}^-$ -центра в  $\text{MgO}:\text{Ca}$  [518], а локализация дырки происходит по деформационному механизму.

Пики ТСЛ при 100 и 180 К не имеют явной зависимости от какой-либо примеси, что дает право считать их обусловленными делокализацией дырок с непримесных центров ВеО. Известные собственные структурные дефекты оксида бериллия характеризуются более высокой термической стабильностью ( $T > 500$  К). Пик 100 К в ВеО является единственным интенсивным дырочным пиком ТСЛ, не обнаруживающим явной связи с тем или иным примесным или собственным структурным дефектом. Нельзя исключить возможность того, что он обусловлен термической делокализацией автолокализованных дырок. В области температур 150–200 К происходит также термическое тушение люминесценции при 6.7 эВ, связанной с излучательной аннигиляцией АЛЭ [381], ядром которого является данная АЛД. Предполагаемая автолокализация дырки в ВеО ( $\text{Ве}^{2+}\text{О}^-$ -центр) должна быть близка по условиям к локализации ее вблизи изовалентной примеси ( $\text{Zn}^{2+}\text{О}^-$ -центр). Поэтому термическая стабильность последнего центра (пик ТСЛ при 160 К) должна незначительно превышать стабильность АЛД (пик при 100 К). В разупорядоченных кристаллах ВеО (после облучения быстрыми нейтронами флюенсом  $10^{16}$  см<sup>-2</sup>) происходит деградация пика ТСЛ при 100 К почти на два порядка, тогда как другие пики ТСЛ, связанные с примесями, не испытывают такой деградации. Зафиксировать методом фракционного термовысвечения термоактивированную диффузию АЛД при «размораживании», подобно тому, как это было сообщено для  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [321], в оксиде бериллия по техническим причинам не представляется возможным. Пик ТСЛ при 100 К в оксиде бериллия предположительно интерпретируется как обусловленный делокализацией АЛД.

Пики ТСЛ при 260 и 290 К характерны для ВеО:Li, В (табл. 7.1). Вследствие небольшой запасаемой светосуммы метод селективной оптической перезарядки не позволил определить знаки делокализуемых носителей. Однако в области 260 К наблюдали термическое тушение люминесценции в полосе при 4.3 эВ, обусловленной изовалентной примесью магния. Поэтому пик ТСЛ при 260 К в кристаллах ВеО:Mg может быть связан с центрами  $\text{Mg}^+$  либо  $\text{Mg}^{2+}\text{О}^-$ . С точки зрения теории изоэлектронных примесей [365], табл. 7.3, образование электронных центров  $\text{Mg}^+$  в ВеО маловероятно из-за неблагоприятного соотношения вторых потенциалов ионизации. Образование же дырочного  $\text{Mg}^{2+}\text{О}^-$ -центра имеет большую вероятность и может происходить аналогично случаю  $\text{Zn}^{2+}\text{О}^-$ -центра в ВеО. Известно, что изоэлектронные (изовалентные) примесные центры [365] имеют большое сечение рекомбинации вследствие наличия эффективного электрического заряда относительно матрицы. При этом, чем выше степень изоэлектронности примеси, тем больше эффективность изоэлектронного

центра рекомбинации и меньше запасание светосуммы после окончания процесса возбуждения. Поскольку Mg в BeO лучше удовлетворяет критерию изоэлектронности, чем Zn, то вполне естественна и меньшая светосумма, запасаемая на связанных с примесью магния центрах. Количественные измерения термоактивационных параметров, проведенные в области температур выше 77 К, сведены в табл. 7.2.

Спектральный состав ТСЛ номинально-чистых и легированных гетеровалентными примесями кристаллов BeO сосредоточен преимущественно в УФ-полосе BeO при 4.9 эВ, совпадающей с таковой для собственной люминесценции оксида бериллия при стационарном возбуждении, рис. 7.5.

Следует отметить, что при температуре ниже 150 К в спектрах ТСЛ BeO присутствует относительно небольшая полоса 6.7 эВ, что предполагает некоторую вероятность образования АЛЭ<sub>1</sub> (6.7 эВ) в рекомбинационных процессах. Такая же картина характерна для спектра ТСЛ BeO:Zn. Однако при более низких температурах в спектре ТСЛ доминируют две полосы при 2.4 и 6.0 эВ, обусловленные примесью цинка в оксиде бериллия. Это свидетельствует, что изовалентная примесь создает эффективный канал рекомбинации, конкурирующий с каналами возбуждения собственной УФ и ВУФ-люминесценции BeO в рекомбинационных термоактивационных процессах. То есть в области ниже 200 К делокализованные дырки (при термической ионизации Zn<sup>2+</sup>O<sup>-</sup>-центров (пик ТСЛ при 160 К) и при «размораживании» АЛД (пик ТСЛ при 100 К) рекомбинируют с отрицательно заряженным относительно решетки Zn<sup>+</sup>-центром, табл. 7.5.

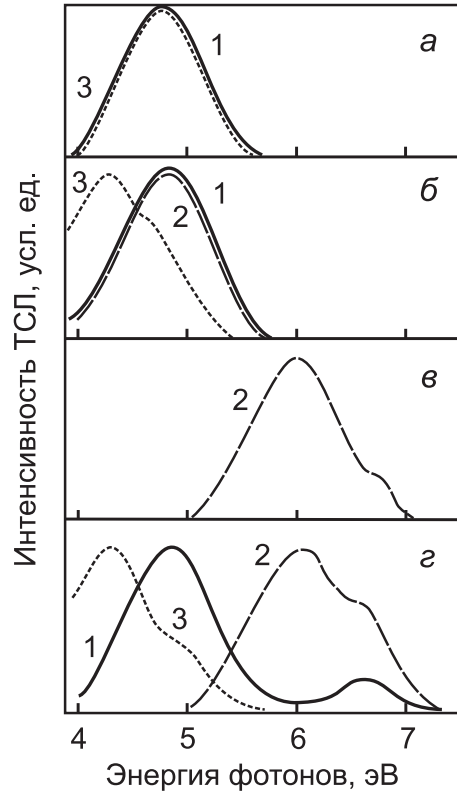


Рис. 7.5. Спектры ТСЛ кристаллов оксида бериллия: 1 – BeO, 2 – BeO:Zn, 3 – BeO:Mg, зарегистрированные при температурах (К): а) 520, б) 300, в) 160 и г) 100 [33, 467]

## 7.1.2. Низкотемпературная ТСЛ (6–300 К)

Ранние единичные исследования низкотемпературной (10–300 К) ТСЛ BeO были выполнены в Лос-Аламосской лаборатории на двух отечественных монокристаллах BeO, выращенных В. А. Масловым, и представлены в [97, 460]. Дальнейшие детальные исследования низкотемпературной ТСЛ BeO (6–300 К) были проведены в Уральском федеральном университете на большой группе различных образцов BeO, включая монокристаллы (исходные нелегированные, аддитивно-окрашенные в парах бериллия, легированные изовалентными примесями Zn и Mg) и образцы горячепрессованной керамики BeO [471, 524, 525]. На рис. 7.6 представлены кривые ТСЛ монокристаллов BeO, BeO:Zn (0.05 ат %) и BeO:Mg (0.05 ат %), измеренные в спектрально-интегральном режиме (1.2–6.2 эВ) при линейном нагреве со скоростью 0.1 К/с после рентгеновского облучения в вакууме при  $T_0 = 6$  К.

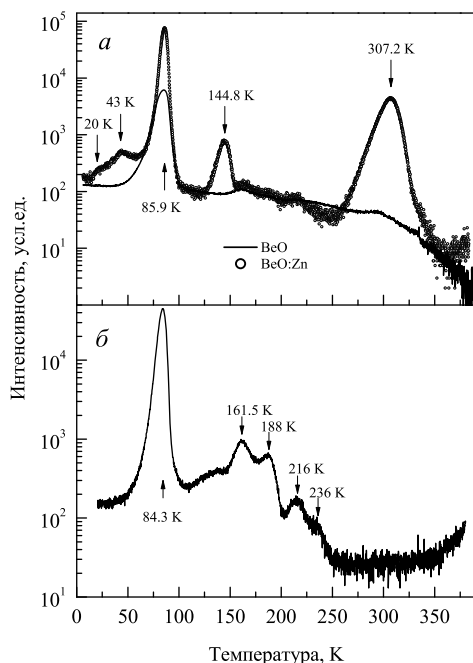


Рис. 7.6. Кривые низкотемпературной ТСЛ кристаллов BeO, BeO:Zn (а) и BeO:Mg (б), измеренные в спектрально-интегральном режиме при линейном нагреве (0.1 К/с) после рентгеновского облучения при  $T_0 = 6$  К [471, 524]

На кривых низкотемпературной ТСЛ всех образцов BeO доминирует основной пик при 85 К, точное положение которого незначительно варьируется от образца к образцу. В BeO:Zn наблюдаются два новых пика ТСЛ. Пик при 144.8 К обусловлен делокализацией дырки с  $[Zn^{2+}O^-]$ -центра захвата, пик при 307.2 К – делокализацией электрона с  $Zn^{+}$ -центра захвата [471]. В табл. 7.4 приведены термоактивационные параметры наиболее интенсивных пиков ТСЛ в кристаллах BeO.

Остальные пики низкотемпературной ТСЛ во всех исследованных кристаллах являются малоинтенсивными, непригодными для определения термоактивационных параметров. Хотя можно заметить, что преимущественное проявление этих пиков ТСЛ характерно для кристаллов BeO с тем или иным типом примесных ионов, но природа этих пиков ТСЛ остается неизвестной.

Отметим пики ТСЛ при 20 и 43 К в кристаллах BeO:Zn и серию малоинтенсивных пиков в температурной области 120–250 К в кристаллах BeO:Mg (рис. 7.6).

Таблица 7.4

**Параметры низкотемпературных пиков ТСЛ  
в BeO, BeO:Zn и BeO:Mg**

Параметр	Кристаллы				
	BeO	BeO:Mg	BeO:Zn		
$T_m$ , К	85.1	84.3	85.6	144.8	307.2
$\omega$ , К	12.6	7.86	7.3	10.6	20.2
$E$ , эВ	0.110	0.180	0.200	0.400	0.960

Примечание. Энергия активации определена по формуле [526, 527]  $E = 2.52 K_B T_m^2 / \omega - 2 K_B T_m$ , где  $T_m$  и  $\omega$  – положение максимума и FWHM пика ТСЛ.

Другой характерной чертой низкотемпературной ТСЛ BeO является наличие интенсивной туннельной люминесценции, которая в наших измерениях проявляется в температурной области 6–250 К в виде температурно-независимого фона люминесценции (рис. 7.6). В кристалле BeO:Zn имеет место  $Zn^{2+}$ -центр, обуславливающий пик ТСЛ при 307.2 К, который участвует в процессе туннельной рекомбинации и тем самым повышает верхнюю границу наблюдения туннельной люминесценции до 350 К.

### 7.1.3. Термоактивационные рекомбинационные процессы при подпороговом возбуждении

Для формализации описания различных термоактивационных рекомбинационных процессов в BeO предложены следующие схемы рекомбинации, табл. 7.5. Рассмотрим подробнее эти схемы.

*Схема 1.* Делокализованная дырка рекомбинирует с электроном, захваченным на  $B^{2+}$ -центре. Конечным результатом этого является образование автолокализованного экситона, излучательная аннигиляция которого обуславливает собственную люминесценцию BeO при 4.9 эВ.

*Схема 2.* Аналогична схеме (1) с той лишь разницей, что рекомбинация происходит на  $Al^{2+}$ -центре.

*Схема 3.* Делокализованная дырка рекомбинирует с электроном, захваченным на  $Zn^{2+}$ -центре, имеющем эффективный отрицательный заряд. В результате процесса рекомбинации происходит возбуждение

связанного с примесью цинка релаксированного экситона, излучательная аннигиляция которого обуславливает люминесценцию при 6.0 эВ.

*Схема 4.* Делокализованный электрон рекомбинирует с дыркой, захваченной на  $[\text{Li}]^0$ -центре. Конечным продуктом рекомбинации является образование АЛЭ, излучательная аннигиляция которого приводит к собственной люминесценции при 4.9 эВ.

*Схема 5.* Аналогична схеме (4), но в данном случае рекомбинация происходит на  $V^-$ -центре.

*Схема 6.* Аналогична схеме (4), но здесь рекомбинация происходит на  $V_B$ -центре.

*Схема 7.* Имеет место лишь в аддитивно-окрашенных кристаллах BeO, где присутствуют F-центры [528]. При возбуждении образца происходит захват дырки на F-центре. Делокализованный электрон рекомбинирует с этой дыркой с образованием возбужденного состояния F-центра, излучательная релаксация которого дает триплетную F-люминесценцию оксида бериллия.

*Схема 8.* Рекомбинация дырки с электроном  $\text{Zn}^+$ -центра, сопровождаемая возбуждением центра люминесценции в зеленой области видимого спектра, предполагаемая структура которого содержит примесный катион цинка, имеет место лишь в кристаллах BeO, активированных примесью цинка.

*Схема 9.* Рекомбинация дырок, делокализованных с дырочных центров V-типа на неидентифицированных высокотемпературных центрах захвата электронов.

Говоря о рекомбинационных процессах в оксиде бериллия, нельзя не упомянуть о междефектной туннельной рекомбинации. Кристаллы оксида бериллия характеризуются наличием интенсивной туннельной люминесценции [467], существенно зависящей от примесного состава. Интенсивность туннельной люминесценции, приведенная к единице массы (усл. ед.) составляет:

BeO:B	BeO:Li, Al	BeO:Li, B	BeO:Zn	BeO
100	72	43	25	3

Сопоставление этих величин с табл. 7.2 показывает, что туннельная люминесценция определяется примесной дефектностью и главным образом примесями лития и бора. Спектр стационарной туннельной люминесценции BeO с гетеро- и изовалентными примесями сосредоточен в УФ-полосе люминесценции оксида бериллия. Спад эффективности аккумуляции туннельной люминесценции (ЭАТЛ) определяется отжигом мелких центров захвата в области 80–300 К. Причем основной спад ЭАТЛ приходится на область пиков ТСЛ при 100 и 180 К,



Таблица 7.5

Термоактивационные рекомбинационные процессы в BeO [45]

Тип центра	$T_m$ , К	Схема делокализации	Схема рекомбинации	$E_m$ , эВ	$\langle E \rangle$ , эВ	$\lg \langle S \rangle$ , с <sup>-1</sup>
A	110	$A \rightarrow A^- + h^+$	1, 2 3 3	4.9 6.0 2.4	0.20	10
[Zn] <sup>+</sup>	160	$[Zn]^+ \rightarrow [Zn]^0 + h^+$	3 3	6.0 2.4	0.35	11
C	180	$C \rightarrow C^- + h^+$	1, 2 3 3	4.9 6.0 2.4	0.57–0.70	12
[Mg] <sup>+</sup>	290	$[Mg]^+ \rightarrow [Mg]^0 + h^+$	1, 2 3	4.9 6.0	—	—
Zn <sup>+</sup>	320	$Zn^+ \rightarrow Zn^{2+} + e^-$	4, 5, 6 7	4.9 2.4	0.92	12.5
[Li] <sup>0</sup>	430	$[Li]^0 \rightarrow [Li]^- + h^+$	1, 2	4.9	1.45–1.47	15–16
B <sup>2+</sup>	510	$B^{2+} \rightarrow B^{3+} + e^-$	5, 6 7	4.9 3.4	1.50–1.77	12–17
Al <sup>2+</sup>	580	$Al^{2+} \rightarrow Al^{3+} + e^-$	5, 6 7	4.9 3.4	1.60–1.70	13–17
V <sup>0</sup>	600	$V^0 \rightarrow V^- + h^+$	9	4.9	—	—
V <sup>-</sup>	620	$V^- \rightarrow V^{2-} + h^+$	9	4.9	—	—
V <sub>B</sub>	680	$(V-B) \rightarrow (V^{2-}-B) + h^+$	9	4.9	—	—

Примечание. A – предполагаемая АЛД; C – неидентифицированный непримесный дефект; G – центр «зеленой» люминесценции;  $e_s^o$  – АЛЭ<sub>2</sub>;  $e_{Zn}^o$  – АЛЭ, связанный с примесью цинка;  $T_m$  – максимум пика ТСЛ;  $E_m$  – максимум полосы люминесценции;  $\langle E \rangle$  и  $\langle S \rangle$  – средние энергия активации и частотный фактор.

Схемы рекомбинации:

1.  $h^+ + (e^- - B^{3+}) \rightarrow e_s^o \rightarrow h\nu$ ;
2.  $h^+ + (e^- - Al^{3+}) \rightarrow e_s^o \rightarrow h\nu$ ;
3.  $h^+ + (e^- - Zn^{2+}) \rightarrow e_{Zn}^o \rightarrow h\nu$ ;
4.  $e^- + (h^+ - Li^+) \rightarrow e_s^o \rightarrow h\nu$ ;
5.  $e^- + (h^+ - V^{2-}) \rightarrow e_s^o \rightarrow h\nu$ ;
6.  $e^- + (h^+ - V-B^{3+}) \rightarrow e_s^o \rightarrow h\nu$ ;
7.  $e^- + (h^+ - F) \rightarrow F^* \rightarrow F^+ + h\nu$ ;
8.  $h^+ + (e^- - Zn^{2+}) \rightarrow G^* \rightarrow G + h\nu$ ;
9. Рекомбинация дырок на дефектах решетки BeO.

рис. 7.7. В кристаллах BeO с гетеровалентными примесями основным каналом возбуждения туннельной люминесценции служит туннельная рекомбинация дырок, локализованных на мелких центрах захвата (в том числе АЛД) с электронами B<sup>2+</sup>-, Al<sup>2+</sup>-центров. Для кри-

сталлов BeO:Zn имеет место также туннельная рекомбинация электронов, локализованных на  $Zn^{+}$ -центрах с дырками  $V^{-}$ ,  $V_B^{-}$ ,  $[Li]^0$ -центров [467].

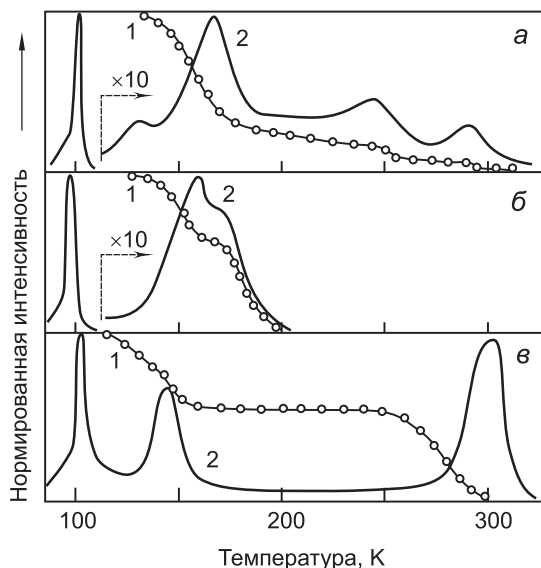


Рис. 7.7. Кривые эффективность аккумуляции туннельной люминесценции (1) и термостимулированной люминесценции (2), измеренные для кристаллов: а) BeO:Li, б) BeO:B и в) BeO:Zn [529]

Во всех случаях конечным результатом является возбуждение одного и того же центра свечения, излучательная релаксация которого сопровождается люминесценцией при 4.9 эВ. Механизм туннельной рекомбинации дает некоторый вклад в УФ-люминесценцию BeO ниже 200 K при импульсном возбуждении электронным пучком [97]. Однако вклад туннельного механизма в кинетику активаторной ИКЛ BeO:Zn значительно больше.

Все полученные результаты изучения природы люминесценции BeO, механизмов ее возбуждения, рекомбинационных процессов могут быть представлены в виде общей схемы каналов диссипации энергии, начиная с генерации низкоэнергетических электронных возбуждений и кончая их излучательной релаксацией, рис. 7.8. Согласно этой схеме, люминесценция 4.9 эВ обусловлена излучательной аннигиляцией АЛЭ<sub>2</sub> с радиационным временем жизни менее 20 нс (10), который может быть создан несколькими путями. Прямое создание АЛЭ<sub>2</sub> в результате релаксации свободного экситона (2) малоэффективно (~3%). Перечислим основные каналы образования автолокализованного экситона АЛЭ<sub>2</sub> при рекомбинационной сборке (рис. 7.8):

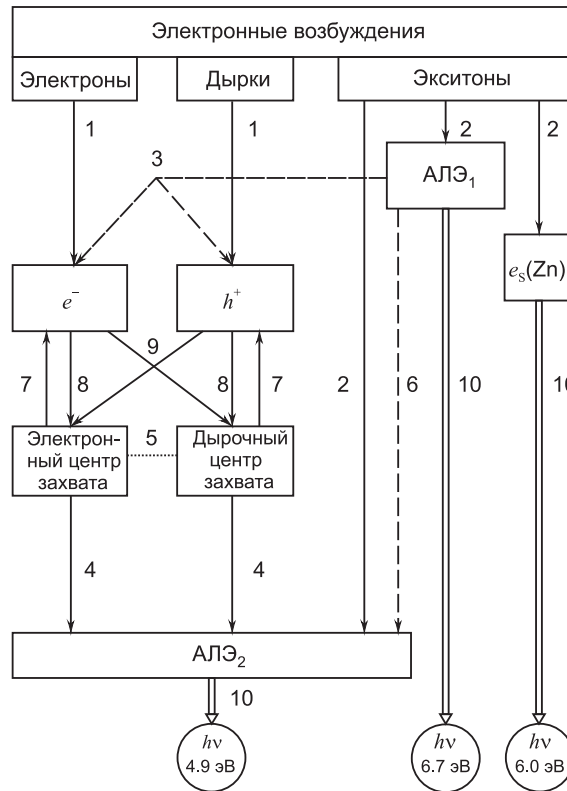


Рис. 7.8. Схема каналов диссипации энергии в BeO при подпороговом облучении: 1 – термализация горячих носителей заряда; 2 – релаксация свободных экситонов; 3 – термостимулированная диссоциация релаксированного экситона; 4 – создание автолокализованного экситона путем рекомбинационной сборки; 5 – междефектная туннельная рекомбинация; 6 – термостимулированная трансформация  $АЛЭ_1 \rightarrow АЛЭ_2$ ; 7 – термостимулированная делокализация с центров захвата; 8 – захват зонных носителей заряда; 9 – электронно-дырочная рекомбинация; 10–12 – излучательная аннигиляция АЛЭ [32]

*При стационарном возбуждении:*

- электронно-дырочная рекомбинация (9);
- при низких температурах – туннельная рекомбинация между локализованными электронами и дырками (5);
- при  $T < 150\text{ К}$  – путем термической диссоциации  $АЛЭ_1$  (3) либо термостимулированным преобразованием  $АЛЭ_1 \rightarrow АЛЭ_2$  (6);
- рекомбинация электронов с предполагаемой АЛД (5).

*При термоактивированных процессах:*

- делокализация (7) электронов с центров захвата с последующей их рекомбинацией (9) на дырочных центрах либо АЛД (9);

- делокализация дырок (7) с центров захвата с последующей их рекомбинацией (9) на электронных центрах либо приобретение подвижности АД (5) и их рекомбинация (ТСЛ при 100–110 К).

Все описанные термоактивационные рекомбинационные процессы как на электронных, так и на дырочных этапах приводят к возбуждению одного и того же состояния АД<sub>2</sub>, излучательная аннигиляция которого обуславливает люминесценцию 4.9 эВ BeO. Причина этого, по-видимому, кроется в особенностях электронного строения центров захвата и рекомбинации BeO. Результаты расчета (гл. 5.) показывают, что гетеровалентные примеси лишь возмущают энергетическую структуру совершенного кристалла оксида бериллия, индуцируя отщепление локальных уровней захвата. В результате рекомбинации на этих уровнях электронов и дырок могут быть образованы возбужденные состояния, которые не испытывают возмущения примесным потенциалом. Однако полностью исключить возможность такого возмущения нельзя и следует ожидать каких-то проявлений примеси в изменении параметров излучательной релаксации электронных возбуждений. Именно это наблюдается при легировании кристаллов BeO изовалентной примесью магния, сдвигающей УФ-полосу люминесценции BeO к 4.3 эВ.

Люминесценция 6.7 эВ обусловлена излучательной аннигиляцией АД<sub>1</sub> (11). Основным каналом его создания служит релаксация свободного экситона, рекомбинационное создание, по-видимому, также возможно, но с меньшей эффективностью. Введение изовалентной примеси цинка приводит к люминесценции 6.0 эВ, обусловленной излучательной аннигиляцией связанного около примеси цинка экситона (12), структура которого подобна таковой для АД<sub>1</sub>.

### 7.2. Накопление радиационных дефектов

Радиационные дефекты в простых оксидах могут быть образованы при облучении высокоэнергетическим излучением, энергия которого достаточна для смещения атомов из регулярных узлов решетки. Так, стабильные дефекты образуются при облучении быстрыми электронами в MgO при энергии выше 330 кэВ [530, 531], в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – выше 430 кэВ [532]. Определен порог дефектообразования в анионной подрешетке и для BeO — он оказался около 400 кэВ [442, 533].

Соответствующий этому процесс создания первичных френкелевских пар дефектов наиболее детально изучен в простых оксидах (ЩЗО и  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [402, 439, 534, 535]. Однако в настоящее время достигнут различный уровень изучения образования френкелевских пар де-

фектов в анионной и катионной подрешетках этих оксидов. Создание стабильных анионных френкелевских пар дефектов при надпороговом облучении надежно установлено. Анионные вакансии проявляют себя в спектрах ЭПР ( $F^+$ -центры), спектрах оптического поглощения и люминесценции ( $F^-$ ,  $F^+$ -центры). Эффективность создания анионных вакансий в  $MgO$  примерно в 10 тыс. раз меньше, чем в  $\text{ЩГК}$  при таком же облучении, и примерно на порядок меньше, чем предсказывает теория при ударном механизме дефектообразования. Последнее обстоятельство и насыщение числа анионных вакансий при высоких дозах указывает на протекание обратных реакций аннигиляции френкелевских пар дефектов [440, 536, 537].

Относительно радиационного образования дефектов в катионной подрешетке в литературе приводятся самые противоречивые сведения. Имеются данные, что катионные вакансии создаются в кристаллах  $MgO$  при бомбардировке электронами [538]. После электронного воздействия наблюдали образование кластеров и дислокационных интерстициальных петель, что является следствием первичного создания катионных френкелевских пар дефектов. В [537] сообщается о создании катионных вакансий после облучения протонами энергией 20 МэВ, что регистрировалось по сигналам ЭПР  $V^-$ -центров, возникающих после дополнительного  $\gamma$ -облучения. В [440] было зарегистрировано образование  $V^-$ -центров при нейтронном облучении. Найдено, что предельная концентрация создаваемых катионных вакансий составляет  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и определяется процессом рекомбинации катионных пар дефектов. Вместе с тем имеются многочисленные факты, которые указывают на отсутствие катионных вакансий после облучения кристаллов  $MgO$  и  $Al_2O_3$  высокоэнергетическими электронами и нейтронами [531, 539, 540].

Это указывает, с точки зрения авторов [541], на высокую радиационную стойкость  $MgO$  и объясняется высокой подвижностью междоузельных катионов, что может приводить к одновременному протеканию процесса рекомбинации созданных катионных френкелевских пар и восстановлению бездефектной структуры кристалла. Кроме того, известны факты стабилизации катионных интерстициалов в анионной вакансии, приводящей к образованию антиузельных центров. Эти центры зарегистрированы методами ЭПР и ОДМР в  $SiO_2$ ,  $MgO$  и  $CaO$ , облученных нейтронами [535].

Следует учесть также косвенные данные об образовании катионных френкелевских пар дефектов. Это касается обнаружения центров  $P^-$  в  $\text{ЩЗО}$  (анионно-катионных дивакансий), а также пустот и внедрений при высоких флюенсах облучения нейтронами [402]. При изучении проблем радиационного дефектообразования в оксидах основ-

ное внимание исследователей было обращено на первичные процессы создания дефектов, а также макроскопическое изменение физических свойств оксидных материалов, приводящих к их деградации, разрушению. В то же время наиболее трудным в изучении оказался *промежуточный* диапазон доз, при котором наблюдаются наиболее сложные и запутанные процессы миграции дефектов, их агрегатизации и т. п.

При исследовании накопления дефектов в MgO при увеличении флюенса нейтронов было обнаружено насыщение количества анионных вакансий ( $F^+$ -центров). Уровень насыщения числа  $F^+$ -центров соответствует их концентрации  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Отмечается, что в этой области насыщения все более проявляются агрегатные центры. Сложные дефекты могут быть образованы и в результате протекания термоактивированных процессов. В частности, [402, 439] наблюдали образование  $P^-$ -центра в результате миграции катионной вакансии к анионной и их объединения. При отжиге  $T = 800 \text{ К}$  облученных электронами кристаллов BeO авторы [394] зарегистрировали методом ЭПР образование  $V_2$ -центра – двойной катионной вакансии. В [542] отмечается важность такого механизма дефектообразования для  $Al_2O_3$ .

### 7.2.1. Радиационное дефектообразование в BeO при облучении нейтронами

С 1962 г. стало появляться большое число работ, анализирующих различные аспекты взаимодействия нейтронов с оксидом бериллия. В сферу их внимания попали: проблемы рассеяния нейтронов в BeO-замедлителях [154, 543], отражателях [22], а также радиационные повреждения в керамических, поли- и монокристаллических образцах BeO при нейтронном облучении [85, 117, 442, 544–547]. Однако при изучении влияния реакторных нейтронов на BeO внимание обращалось главным образом на изменение макроскопических свойств материала (плотность, параметры решетки, «распухание» и т. п.), которые проявляются при значительных флюенсах нейтронов (выше  $10^{20} \text{ см}^{-2}$ ). В то же время эти эффекты являются следствием большого числа различных *первичных* процессов, протекающих в BeO под воздействием нейтронов. Лишь появление монокристаллов оксида бериллия позволило поставить эту работу комплексно и системно.

В работе [34] изучали радиационное воздействие нейтронов на кристаллы BeO в ядерном реакторе. Образцы в виде пластинок толщиной до 2 мм и площадью до  $0.5 \text{ см}^2$  или шестигранных призм объемом до  $0.2 \text{ см}^3$  упаковываются в алюминиевый контейнер и помещаются в охлаждаемую камеру экспериментального канала ядерного реактора типа ИВВ с потоком нейтронов в интервале  $10^{12} - 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ .

Для «отсечения» медленных нейтронов камера оборудована кадмиевым экраном. Таким образом, при облучении в течение месяца можно получать флюенсы до  $10^{20} \text{ см}^{-2}$ . Температура облучения не превышает  $50^\circ \text{C}$ . Для контроля флюенсов используются пороговые детекторы ( $E_n > 1 \text{ МэВ}$ ).

Вслед за [34] оценим число смещений атомов из регулярных узлов решетки BeO в рамках теории Кинчина–Пиза [548] в приближении независимых подрешеток по методикам, изложенным в [549–551]. Концентрация смещенных атомов для одного компонента (подрешетки) может быть вычислена по формуле

$$n_d = n \Phi(E_n) \sigma(E_n) \nu(E), \quad (7.1)$$

где  $n$  – исходная концентрация несмещенных атомов;  $\Phi(E_n)$  – флюенс нейтронов;  $\sigma(E_n)$  – сечение упругого рассеяния;  $E_n$  – энергия нейтронов;  $\nu(E)$  – число смещенных атомов на один первично выбитый атом;  $E$  – средняя энергия атома отдачи, которая определяется из соотношения  $E = 2 E_n M / (M + 1)$ , где  $M$  – масса атомов вещества, при изотропном рассеянии. Для оценки  $\nu(E)$  воспользуемся соотношениями из [552]:

$$\nu(E) = \begin{cases} 0, & E < E_d, \\ 1, & E_d < E < 2E_d, \\ 0.56 (E + E_d)/E_d, & 2E_d < E < 6E_d, \\ E/(2E_d), & 6E_d < E < E_i, \\ E_i/(2E_d), & E > E_i, \end{cases} \quad (7.2)$$

где  $E_d$  – пороговая энергия смещения атома из узла кристаллической решетки (в первом приближении принимается равной  $25 \text{ эВ}$ ),  $E_i$  – предельная энергия ионизации, начиная с которой энергия атома отдачи расходуется в основном на ионизацию и возбуждение атомов среды (для практических расчетов численно принимается равной  $M$  (в кэВ)). Энергетический спектр реакторных нейтронов сосредоточен в интервале  $10 \text{ кэВ} < E_n < 18 \text{ МэВ}$ ,  $E_{\text{max}} \sim 1 \text{ МэВ}$ , однако для оценки общего числа смещений можно принять, что все нейтроны моноэнергетичны с  $E \sim 1 \text{ МэВ}$  (максимум распределения). Это приближение приводит к завышенным значениям  $n_d$  на 10–20%.  $\sigma(E_n)$  для атомов бериллия и кислорода составляет  $\sim 5$  барн для соответствующих энергий нейтронов [553]. Как следует из [554], необходимо учитывать анизотропный характер упругого рассеяния нейтронов путем коррекции средней энергии атома отдачи – замены  $E$  (определенной в изотропной геометрии) на  $q E$ , где  $q$  – фактор анизотропии, имеющий для большинства элементов значение 0.6. Однако не все смещения атомов из регулярных узлов решетки приводят к созданию стабильных дефектов. Около

5/6 смещений приводят к замещениям [554], следовательно, величины  $n_d$  должны быть уменьшены на порядок. В табл. 7.6 приведены оценки общего числа смещений атомов для кристаллов BeO, выполненные в рамках данного расчетного метода.

Проведенные (табл. 7.6) оценки показывают, что для изучения изолированных и агрегатных дефектов к кристаллах BeO целесообразно использовать флюенсы в диапазоне  $10^{15} - 10^{20} \text{ см}^{-2}$ , что позволит иметь концентрацию дефектов, которая, с одной стороны, достаточно высока для детектирования с помощью метода ЭПР, а с другой стороны, достаточно умеренна, чтобы не довести кристалл до разрушения.

Таблица 7.6  
Оценка общего числа смещений  $n_d$ , производимых реакторными нейтронами в BeO [34]

Флюенс, $\text{см}^{-2}$	Значение $n_d/n$
$10^{15}$	$10^{-8}$ ( $10^{-6} \%$ )
$10^{18}$	$10^{-5}$ ( $10^{-3} \%$ )
$10^{20}$	$10^{-3}$ ( $10^{-1} \%$ )

Примечание.  $n$  – исходная концентрация несмещенных атомов;  $n_d$  – концентрация смещенных атомов.

### 7.2.2. Расчет пороговой энергии смещения атомов

Уточнение пороговой энергии  $E_d$  смещения атома в решетке BeO выполнено методом молекулярной статики путем моделирования кристалла BeO с собственными дефектами по Шоттки и Френкелю [426]. Расчеты выполнены в рамках оболочечной модели с параметрами, полученными путем подгонки модулей упругости, диэлектрических проницаемостей и частот фононов к их экспериментальным значениям. Энергия образования дефекта  $E_d$  представлена в виде:

$$E_d = E_1 - E_0,$$

где  $E_1$  и  $E_0$  – энергии кристалла с дефектом и без дефекта соответственно. При расчете  $E_1$  принято во внимание, что дефект производит деформацию решетки в значительной области вокруг себя. В непосредственной близости от дефекта (100–150 ионов) смещения ионов вычислены из условия минимума полной энергии кристалла с дефектом. В остальной области использовано континуальное приближение Мотта–Литтелтона. Расчеты выполнены для следующих дефектов: а) анионная и катионная вакансии; б) дефект по Шоттки; в) междоузельные ионы бериллия; г) катионный дефект Френкеля; д) комплекс «вакансия и междоузельный ион». В табл. 7.7 приведены расчетные значения энергий образования собственных дефектов оксида бериллия в сравнении с известными данными по ZnO, MgO и CaO.



Таблица 7.7

**Энергии образования собственных дефектов в BeO  
и некоторых оксидах**

Дефект	Энергия $E_d$ , эВ			
	BeO [426]	ZnO [555]	MgO [556]	CaO [557]
Анионная вакансия	29.0	—	25.9	21.0
Катионная вакансия	27.6	—	24.5	21.7
Дефект по Шоттки	8.1	5.9	8.8	6.7
Междоузельный катион				
в тетраэдрической пустоте	–17.1	—	–12.2	–11.4
в октаэдрической пустоте	–18.8	—	—	—
Дефект по Френкелю с катионом				
в тетраэдрической пустоте	10.5	—	12.3	10.3
в октаэдрической пустоте	8.8	7.7	—	—

Известно, что необлученные, номинально-чистые кристаллы оксида бериллия и другие ЩЗО являются нестехиометричными с нехваткой металла. Аддитивное окрашивание в парах металла приводит к эффективному образованию анионных вакансий и нестехиометричности по анионной подрешетке. Междоузельные катионы и анионы до настоящего времени экспериментально не наблюдались. Из табл. 7.7 видно, что вероятность образования дефектов по Шоттки в BeO и представленных ЩЗО выше, чем дефектов по Френкелю. Все рассмотренные дефекты, за исключением дефекта «d», являются устойчивыми. Из расчетов следует, что комплекс «катионная вакансия–междоузельный ион бериллия» оказывается неустойчивым: катион, помещенный в соседнее междоузлие, возвращается в исходное положение. Следствием этого является высокая радиационная стойкость катионной подрешетки.

### 7.2.3. Образование стабильных френкелевских пар дефектов BeO в широком диапазоне флюенсов

#### Дефекты анионной подрешетки

По данным [396], при облучении BeO нейтронами образуются анионные вакансии, которые проявляют себя как  $F^{+}$ -, F-центры. Образование  $F^{+}$ - и F-центров может быть зарегистрировано по оптическому поглощению (полосы 5.5 и 6.6 эВ, соответственно) и по спектрам ЭПР, где проявляется 13-и компонентная сверхтонкая структура парамагнитного  $F^{+}$ -центра.

На рис. 7.9, *а* приведены данные по радиационному накоплению  $F^+$ -центров, охватывающие полный диапазон флюенсов  $10^{16}$ – $10^{20}$   $\text{см}^{-2}$  [474, 558–560]. Необходимо отметить, что при увеличении флюенса

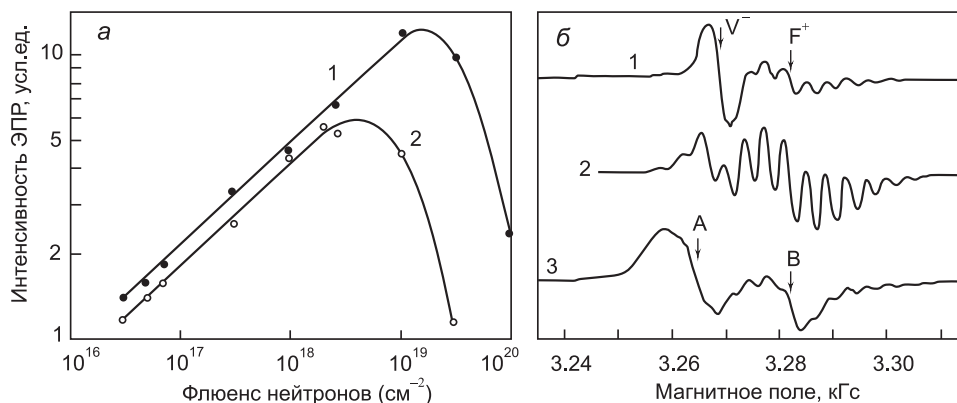


Рис. 7.9. Парамагнитные центры в кристаллах BeO после облучения нейтронами [558, 560]: *а* – накопление центров  $F^+$  (1) и  $V^-$  (2); *б* – спектры ЭПР BeO после облучения флюенсами нейтронов,  $\text{см}^{-2}$ : 1 –  $10^{18}$ , 2 –  $10^{19}$ , 3 –  $10^{20}$  [558]

выше  $10^{18}$   $\text{см}^{-2}$  резко возрастает оптическая плотность BeO и становится практически невозможным измерять спектры оптического поглощения. Поэтому результаты при высоких флюенсах получены методом ЭПР для  $F^+$  парамагнитных центров. Как видно из рис. 7.9, *а* на кривой накопления  $F^+$ -центров можно выделить две характерных области: *а*) линейный рост интенсивности сигнала ЭПР  $F^+$ -центра в диапазоне флюенсов  $10^{16}$ – $10^{19}$   $\text{см}^{-2}$ , *б*) насыщение и спад кривой накопления при флюенсах выше  $10^{19}$   $\text{см}^{-2}$ , сопровождающийся значительным искажением формы сигнала ЭПР  $F^+$ -центра, рис. 7.9, *б*.

Линейная часть зависимости отражает процессы создания изолированных анионных вакансий, во всяком случае линейный рост концентрации  $F^+$ -центров и неизменность формы сигнала ЭПР  $F^+$ -центра свидетельствуют об этом. Насыщение и спад кривой накопления связаны с началом радиационного повреждения кристалла в результате перехода от образования элементарных точечных дефектов к комплексным и макроскопическим дефектам. Это, в частности, подтверждается фактами искажения формы сигнала  $F^+$ -центра и образованием при флюенсах выше  $10^{19}$   $\text{см}^{-2}$  другого изотропного ЭПР сигнала (*В*) с  $g = 2.0030$ , рис. 7.9, *б*.

## Дефекты катионной подрешетки

В настоящее время нет единого мнения о процессах дефектообразования в катионной подрешетке широкозонных оксидов. Если факт создания катионных френкелевских пар в результате упругих смещений можно считать установленным, то обнаружить изолированные катионные вакансии до сих пор не удалось [535]. Возможной причиной этого может быть как высокая подвижность катионного интерстициала, так и наличие неконтролируемых примесей. Приведем результаты изучения дефектообразования в катионной подрешетке BeO при облучении быстрыми нейтронами в диапазоне флюенсов  $10^{15}$ – $10^{20}$  см<sup>-2</sup>. Как и при рентгеновском облучении, в данном случае происходит создание  $V^{-}$ -,  $V^0$ -центров (катионная вакансия, захватившая одну или две дырки). Однако механизмы образования этих дефектов существенно отличаются. В случае фотонного облучения имеет место быстрое насыщение концентрации  $V^{-}$ -,  $V^0$ -центров с экспозиционной дозой (<100 Кл/кг), что определяется числом ростовых (биографических) катионных вакансий, т. к. парамагнитные центры  $V^{-}$ -,  $V^0$  образуются на основе этих вакансий при захвате ими соответствующего числа дырок. После облучения нейтронами количество  $V^{-}$ -,  $V^0$ -центров увеличивается на 1–2 порядка величины, что свидетельствует об образовании катионных френкелевских пар дефектов.

Кривые накопления  $V^{-}$ -,  $V^0$ -центров при росте флюенса нейтронов приведены на рис. 7.9, а. Дозовое накопление характеризуется двумя стадиями. В диапазоне  $10^{15}$ – $2 \times 10^{18}$  см<sup>-2</sup> происходит линейный рост концентрации дефектов. При флюенсах выше  $2 \times 10^{18}$  см<sup>-2</sup> наступает насыщение и спад концентрации  $V^{-}$ -,  $V^0$ -центров. Одновременно с уменьшением интенсивности сигналов дырочных парамагнитных центров наблюдается их неоднородное уширение, что в конечном счете приводит к образованию дефекта или дефектов, которому (ым) соответствует новая линия спектра ЭПР, рис. 7.9, б.

Несмотря на качественное сходство процессов, происходящих в катионной и анионной подрешетках при увеличении флюенса нейтронов, наблюдаются заметные отличия:

а) насыщение концентрации для катионных френкелевских пар дефектов происходит при меньших флюенсах нейтронов, чем для анионных пар дефектов, что свидетельствует о большей подвижности бериллиевых интерстициалов по сравнению с кислородными, а также о менее выгодных условиях для стабилизации их вблизи других дефектов решетки или на поверхности кристалла;

б) наклон линейного участка кривой накопления дефектов в двойных логарифмических координатах одинаков для обеих подрешеток,

рис. 7.9, *а*, но кривая накопления  $F^+$ -центров проходит выше кривой для  $V^-$ -центров, что отражает большую скорость образования анионных пар дефектов по отношению к катионным парам дефектов, при сохранении линейной зависимости концентрации дефектов в обеих подрешетках от флюенса нейтронов в диапазоне  $10^{15}$ – $10^{18}$  см $^{-2}$ .

### Образование комплексных парамагнитных центров при «высокодозном» облучении

При флюенсах нейтронов выше  $10^{19}$  см $^{-2}$  в спектрах ЭПР наблюдаются качественные изменения, свидетельствующие о трансформации структуры дефектов. Зарегистрированы две новые линии ЭПР с  $g$ -факторами 2.0150 (линия *A*) и 2.0030 (линия *B*), рис. 7.2. Наблюдающееся искажение формы линий точечных дефектов (уширение линии, принадлежащей  $V^-$ -центру при росте флюенса нейтронов, рис. 7.10, *а*, ухудшение разрешения линий сверхтонкой структуры  $F^+$ -центра, связанное с увеличением ширины ее компонентов, рис. 7.9, *б*) может быть объяснено, если допустить, что созданные дефекты находятся близко и взаимно «возмущают» друг друга.

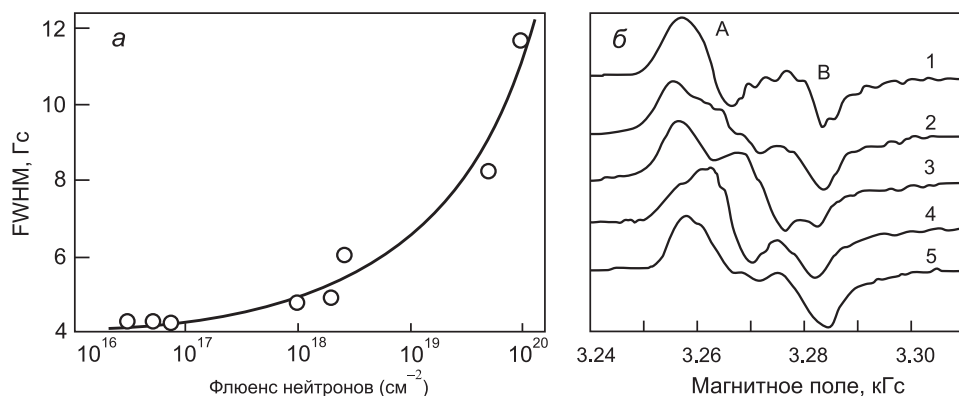


Рис. 7.10. Парамагнитные центры в кристаллах BeO после «высокодозного» облучения нейтронами [34]: *а* – зависимость ширины линии ЭПР  $V^-$ -центров BeO, от флюенса нейтронов; *б* – спектры ЭПР ( $T = 300$  К) кристаллов BeO, облученных нейтронами ( $10^{20}$  см $^{-2}$ ), измеренные при различных ориентациях оси *C* относительно направления магнитного поля (град.): 1 – 0, 2 – 30, 3 – 45, 4 – 60, 5 – 90

Новая линия спектра ЭПР *A* является неэлементарной, о чем свидетельствуют спектры ЭПР, записанные при различных мощностях микроволнового поля и ориентациях кристалла относительно магнитного поля, рис. 7.10, *б*. Ее проявления в спектре связаны с насыщением и спадом интенсивности сигналов ЭПР от  $V^-$ -центра. В то

же время линия  $A$  находится в области  $g$ -фактора, характерной для дырочных центров в  $\text{BeO}$ . Эти экспериментальные факты позволяют предположить, что в данном случае имеет место образование агрегатных центров  $V$ -типа, с близкими к  $V^-$ -центру характеристиками. Дополнительное изучение термической устойчивости дефекта (п. 7.3.), с которым связаны линия  $A$ , подтверждает эту гипотезу [474, 561].

В отношении линии  $B$  здесь можно лишь отметить, что она является изотропной, совпадает по  $g$ -фактору с сигналом от  $F^+$ -центра, так же, как и в случае линии  $A$ , проявляется одновременно со снижением интенсивности линий  $F^+$ -центра. Логично выдвинуть предположение о связи этой линии с  $F$ -агрегатными центрами.

### 7.3. Отжиг и трансформация радиационных дефектов

К настоящему времени установлены термическая устойчивость и механизм отжига для *ростовых*  $V^-$ -центров, а также исследованы процессы отжига  $F$ - и  $F^+$ -центров, созданных как радиационным, так и термохимическим путем. Однако отжиг дефектов катионной подрешетки, образованных по ударному механизму, то есть при наличии в кристалле не только катионных вакансий в различных зарядовых состояниях, но и второго компонента френкелевской пары дефектов – интерстициала, долгое время оставался практически неизученным. Принципиально важно то, что наличие интерстициалов может изменить природу процессов при отжиге.

Другой важнейший аспект проблемы, связанной с трансформацией дефектов, образованных по ударному механизму в  $\text{BeO}$ , – образование новых дефектов за счет перестройки структуры дефектных кластеров, термоиндуцированного движения компонентов френкелевских пар с последующей агрегатизацией или аннигиляцией.

#### 7.3.1. Механизмы отжига дырочных центров

Известно, что  $V^-$ -центры на основе ростовых дефектов отжигаются при температуре 620 К, причем исходная их концентрация восстанавливается рентгеновским облучением [503, 512]. Установлен и механизм отжига: ионизация  $V^-$ -центра (термоактивированный отрыв дырки) с последующей миграцией и рекомбинацией этой дырки на электронном центре. Кривые отжига  $V^-$ -центра в рентгенизованных и облученных нейтронами кристаллах приведены на рис. 7.11. Из рисунка видно, что качественно поведение кривых отжига в обоих случаях одинаково. Однако отметим особенность кривой для нейтронно-

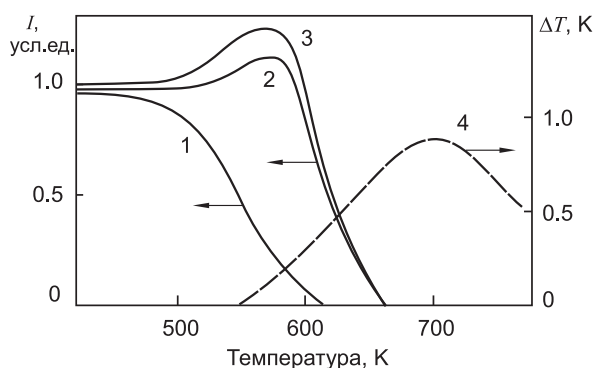


Рис. 7.11. Неизотермическая релаксация сигналов ЭПР от парамагнитных центров:  $V^0$  (1), ростовой  $V^-$  (2), радиационно-индуцированный  $V^-$  (3). Кривая дифференциального термического анализа (4), соответствующая образованию  $P^-$ -центра. Из работы [392]

облученных кристаллов – наличие более четко выраженного подъема в интервале температур 500–600 К. Принципиальным отличием процессов отжига  $V^-$ -центров в рассматриваемых случаях является тот факт, что для ростовых  $V^-$ -центров характерна повторяемость кривой отжига в цикле рентгенизации – отжиг. Для нейтронно-облученных кристаллов после отжига последующая рентгенизация не восстанавливает исходную (после нейтронного облучения) концентрацию  $V^-$ -центров. Однако рентгенизация отожженных нейтронно-облученных кристаллов BeO все же приводит к появлению в спектрах ЭПР сигналов  $V^-$ -центров, которые соответствуют ростовой концентрации  $V^-$ -центров (на 1–2 порядка величины меньше, чем после нейтронного облучения).

Эти факты свидетельствуют об отличии механизмов отжига  $V^-$ -центров, созданных двумя способами. Отсутствие восстановления концентрации радиационных  $V^-$ -центров к исходной с помощью рентгенизации связано с исчезновением достаточного числа изолированных катионных вакансий, на базе которых при рентгенизации и образуются  $V^-$ -центры. Поскольку дефектообразование в решетке при нейтронном облучении происходит по Френкелю, то в принципе исчезновение изолированных катионных вакансий при отжиге возможно как благодаря термоактивированной миграции интерстициалов к вакансии с последующей аннигиляцией катионных пар дефектов, так и движению самих вакансий с последующим объединением с другими дефектами, агрегатизацией или выходом на поверхность кристалла. В любом случае процессы протекают в ионной подсистеме кристалла, что приводит к изменению его дефектной структуры. Для проверки этого утвержде-

ния были измерены кривые дифференциального термического анализа (ДТА) в диапазоне температур отжига, рис. 7.11. Эти эксперименты показывают, что в интервале температур 600–800 К в облученных кристаллах BeO протекают процессы, связанные с выделением энергии (экзотермический пик на кривой ДТА с максимумом  $T = 700$  К). С учетом того, что в этом же температурном интервале исчезают образованные нейтронным облучением катионные вакансии, а также, аналогично сигналам ЭПР от  $V^-$ -центров пик ДТА при 700 К не регистрируется после повторного рентгеновского облучения, мы связываем обнаруженный пик ДТА с процессами отжига катионных вакансий.

Известно [204], что движение катионных вакансий в BeO начинается при температурах около 1600 К. В нашем случае максимальная скорость процесса приходится на 700 К, что существенно ниже. Это указывает на то, что в основе этих процессов лежат термоактивированное освобождение катионных интерстициалов из ловушек, миграция их к соответствующим вакансиям и аннигиляция с восстановлением регулярного узла решетки. По данным [535], одной из причин отсутствия образования изолированных катионных вакансий в простых оксидах является большая подвижность катионных интерстициалов и обратная рекомбинация создаваемых френкелевских пар. Поскольку размеры иона Be и его масса малы, то весьма вероятно, что он, будучи выбит из регулярного узла, может мигрировать по кристаллу даже при относительно невысоких температурах. Поэтому мы предполагаем, захват катионных интерстициалов «ловушками», из которых они освобождаются в интервале температур 600–800 К. В качестве таких «ловушек» могли бы выступать анионно-катионные дивакансии, образующиеся при нейтронном облучении, создание которых соответствует слиянию в одну полость 3–4 октаэдрических междоузлий. Эта гипотеза находит подтверждение в процессах образования  $P^-$ -центра в оксиде бериллия.

Катионные вакансии в кристаллах BeO представлены в спектрах ЭПР не только как  $V^-$ -центры, но и как  $V^0$ -центры. На рис. 7.11 приведена кривая отжига радиационного  $V^0$ -центра. Отметим, в интервале 500–600 К, где отжигаются  $V^0$ -центры, мы впервые зарегистрировали соответствующее увеличение концентрации  $V^-$ -центров. При последующей рентгенизации кристалла, отожженного при температуре не выше 600 К, то есть когда распад  $V^0$ -центров уже произошел, а ионные процессы, соответствующие пику ДТА еще не начались, восстановление исходной концентрации радиационных  $V^0$ - и  $V^-$ -центров происходит полностью, рис. 7.11. С учетом того, что вторая дырка вблизи катионной вакансии удерживается более слабым кулоновским потенциалом, и, соответственно, может быть делокализова-

на с  $V^0$ -центра при более низких температурах в сравнении с  $V^-$ -центром, можно утверждать, что механизмом отжига радиационных  $V^0$ -центров, также как и ростовых, является термоактивированный отрыв дырки с конверсией  $V^0 \rightarrow V^-$ . При рентгенизации происходит обратная трансформация до равновесных соотношений.

Таким образом, существуют два перекрывающиеся температурных интервала: 500–650 К, где по ионизационному механизму происходит последовательная конверсия  $V^0 \rightarrow V^- \rightarrow V_C^{2-}$ , и 600–800 К, где протекают ионные процессы, приводящие к аннигиляции катионных пар дефектов. С целью разделения электронных и ионных процессов в интервале температур 600–650 К было проведено исследование восстановления концентрации  $V^-$ -,  $V^0$ -центров с помощью рентгеновского облучения после отжига при некоторых температурах из этого диапазона. На рис. 7.11 приводятся изменения концентрации радиационных  $V^0$ -,  $V^-$ -центров при отжиге и рентгенизации, причем измерения интенсивности соответствующих сигналов ЭПР проводились как непосредственно после отжига, так и после дополнительной рентгенизации.

В начале изучаемого диапазона температур отжига ( $T = 600$  К) ионные процессы практически еще не начались, поэтому процессы термоактивированной конверсии  $V^0 \rightarrow V^-$  и перезарядка  $V^- \rightarrow V^0$  с помощью рентгеновского облучения являются обратимыми. После отжига в середине диапазона (620 К, 640 К) рентгенизация не полностью восстанавливает концентрацию  $V^0$ -,  $V^-$ -центров, которая наблюдалась в предыдущей температурной точке после рентгенизации. Однако соотношение интенсивностей сигналов от «восстановленных»  $V^0$ -,  $V^-$ -центров остается постоянной величиной в течение отжига. Эти факты позволяют сделать вывод о том, что параллельно с термоиндуцированной ионизацией  $V^-$ -центров ( $V^- \rightarrow V_C^{2-}$ ) [393, 562] протекает процесс, приводящий к уменьшению числа катионных вакансий при отжиге в этом диапазоне температур. При отжиге выше 650 К рентгеновское изучение практически не генерирует  $V^0$ -,  $V^-$ -центры (за исключением незначительной концентрации, соответствующей ростовым катионным вакансиям), что свидетельствует об уничтожении в результате ионных процессов созданных нейтронным облучением катионных вакансий.

### 7.3.2. Эффекты отжига дефектов в спектрах ЭПР кристаллов, облученных флюенсом $10^{20} \text{ см}^{-2}$

Анализируя отжиг дырочных центров в предыдущем параграфе, были рассмотрены кристаллы, облученные флюенсами нейтронов не



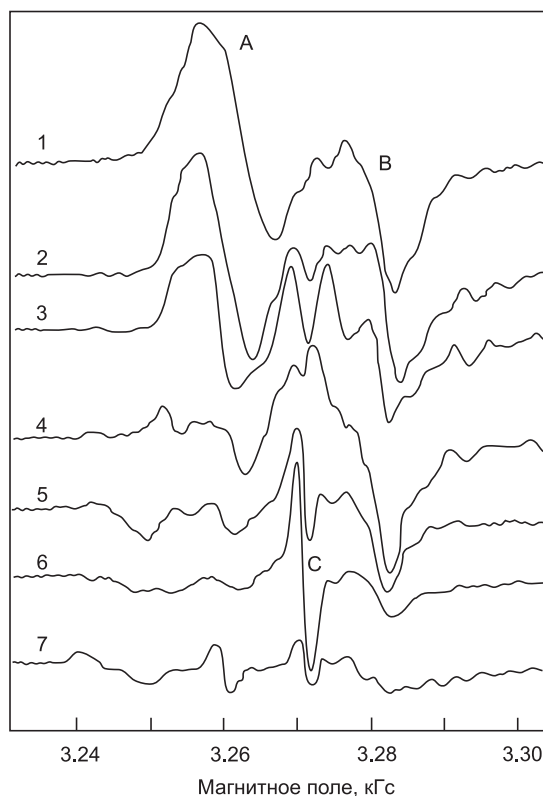


Рис. 7.12. Спектры ЭПР кристаллов BeO, облученных нейтронами ( $\Phi = 10^{20} \text{ см}^{-2}$ ), измеренные при  $T = 300 \text{ К}$  после изохронного отжига при температурах (К): 1 – 300, 2 – 600, 3 – 700, 4 – 800, 5 – 900, 6 – 1000, 7 – 1100 [474]

выше  $10^{18} \text{ см}^{-2}$ . Как следует из гл. 5., при таких флюенсах образуются изолированные катионные вакансии. Здесь мы рассмотрим отжиг дефектов в кристаллах, облученных флюенсом  $10^{20} \text{ см}^{-2}$ , т. к. в этом случае имеет место образование новых центров, т. е. ожидаются качественные изменения в картине отжига. На рис. 7.12 представлены спектры ЭПР кристаллов BeO, облученных нейтронами флюенсом  $10^{20} \text{ см}^{-2}$ , измеренные при  $T = 300 \text{ К}$  после изохронного отжига в некоторых характерных температурных точках.

На рис. 7.13 показана зависимость интенсивности сигналов ЭПР радиационных дефектов от температуры отжига.

Широкая неэлементарная линия **A**, которую отнесли к агрегатным центрам V-типа, отжигается в области температур 50–800 К, характерной для ионизации дырочных центров  $V^-$ ,  $V^0$ ,  $V_B$  и рекомбинации катионных пар дефектов. Линия **B**, отнесенная к электронным цен-

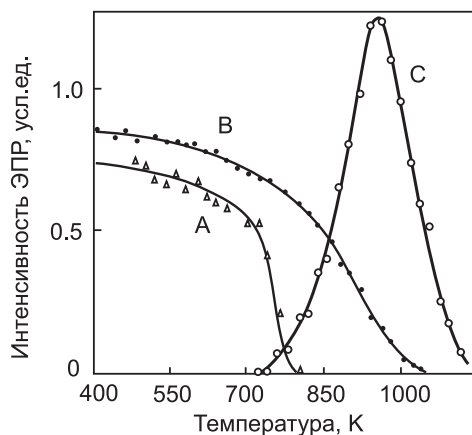


Рис. 7.13. Релаксация сигналов ЭПР (А, В, С) в кристаллах BeO, облученных нейтронами ( $\Phi = 10^{20} \text{ см}^{-2}$ ), при изохронном отжиге [474]

трам (предположительно F-агрегатным), имеет более высокую температурную стабильность. Неизотермическая релаксация линии В (отжиг соответствующего радиационного дефекта) происходит в области температур 800–1000 К, где становятся подвижными кислородные интерстициалы и отжигаются F-, F<sup>+</sup>-центры [401]. В этом же диапазоне температур наблюдается рождение парамагнитного дефекта, который представлен в спектре ЭПР изотропной интенсивной линией С, рис. 7.12, с  $g$ -фактором 2.0096 и полушириной  $\sim 8$  Гс. Последующий распад этого парамагнитного центра происходит при характерной температуре  $T = 1100$  К. Пострадиационное облучение рентгеновским излучением практически не оказывает влияние на интенсивность этой линии ЭПР. К этому вновь образованному дефекту мы вернемся далее при рассмотрении оптических свойств, здесь же сделаем лишь заключение о вероятной дырочной природе этого центра (исходя из характерного для дырочных центров значения  $g$ -фактора) и ионном механизме его образования.

В целом необходимо отметить, что в кристаллах BeO, облученных флюенсом  $10^{20} \text{ см}^{-2}$ , наблюдается более богатый спектр дефектов, полученных в процессе отжига, по сравнению с менее облученными кристаллами. Как видно из рис. 7.12, кроме линий А, В, С обнаружен ряд новых, неидентифицированных сигналов ЭПР. Что касается образования при отжиге Р<sup>-</sup>-центра – дефекта на основе катионно-анионной дивакансии, то для рассматриваемых кристаллов этот процесс существенно менее выражен, чем для кристаллов, облученных флюенсом нейтронов  $10^{19} \text{ см}^{-2}$ . Это также может быть связано с образованием более сложных по структуре агрегатных дефектов.

## 7.3.3. Трансформация оптически активных центров

Влияние изохронного отжига на люминесценцию облученных кристаллов BeO изучено для флюенсов  $10^{19}$  и  $10^{20}$  см $^{-2}$ , создающих наибольшие радиационные повреждения. В исследуемом температурном диапазоне условно выделяют две области: 450–700 К и 700–1100 К. В области 450–700 К происходит преобразование центра люминесценции при 1.87 эВ в центр люминесценции при 2.12 эВ, рис. 7.14.

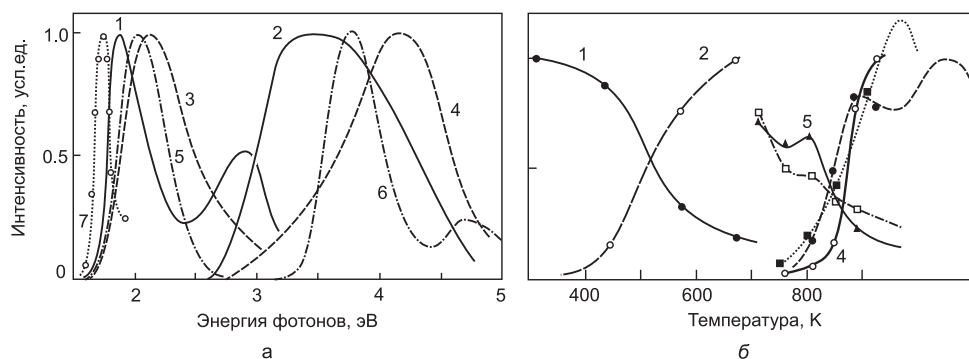


Рис. 7.14. На диаграмме *а*): спектры люминесценции (1, 3, 5, 7) и возбуждения (2, 4, 6) облученных кристаллов BeO ( $\Phi = 10^{20}$  см $^{-2}$ ), измеренные: до отжига (1, 2); после отжига при  $T = 700$  (3, 4, 7) и 900 К (5, 6). На диаграмме *б*): влияние температуры отжига на интенсивности полос люминесценции (1, 2) оптического поглощения (5, 6), ЭПР ( $g=2.0096$ ) (7) кристаллов BeO, облученных флюенсами  $10^{20}$  (1–3) и  $10^{19}$  см $^{-2}$  (4). Полосы люминесценции: 1.87 (1), 2.12 (2), 2.03 эВ (3); оптического поглощения: 3.5 (5), 4.1 эВ (6). Все измерения выполнены при  $T=300$  К [34]

Спектр возбуждения люминесценции при 2.12 эВ имеет полосу, сдвинутую в более коротковолновую область при 4.15 эВ. Данный процесс преобразования идентичен для обоих флюенсов облучения. Кроме этого, в спектре люминесценции образца, облученного флюенсом  $10^{19}$  см $^{-2}$ , в процессе отжига выше 650 К появляется и увеличивается по интенсивности люминесценция с максимумом при 2.4 эВ, рис. 7.15, *а*. Спектр возбуждения свечения при 2.4 эВ состоит из двух полос при 4.25 и 4.65 эВ. Температурные зависимости люминесценции при 1.87, 2.12 и 2.4 эВ представлены на рис. 7.15, *б*.

В области температур 450–700 К наблюдается термическая ионизация дефектов. Изменение спектра оптического поглощения, рис. 7.16, свидетельствуют, что по крайней мере одним из таких дефектов является дырочный центр  $V^-$ . В этом же температурном диапазоне при  $T > 600$  К начинаются ионные процессы отжига катионных вакансий и отжиг парамагнитных центров, ответственных за линию **A** спектра

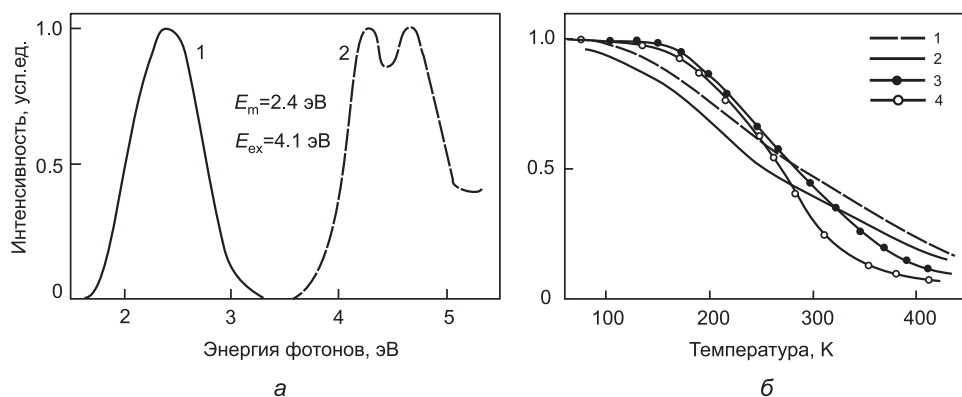


Рис. 7.15. На диаграмме а): спектры люминесценции (1) и возбуждения (2) облученных флюенсом  $10^{19} \text{ см}^{-2}$  кристаллов BeO, измеренные после отжига при  $T = 760 \text{ К}$ . На диаграмме б): температурная зависимость интенсивностей свечений в облученных флюенсом  $10^{20} \text{ см}^{-2}$  кристаллов BeO в полосах при 2.12 (1), 1.87 (2), 2.03 (3), 2.4 эВ (4) [34]

ЭПР. Однако эти процессы, по видимому, не играют большой роли в формировании центра свечения при 2.12 эВ, так как в интервале температур 600–700 К прирост интенсивности люминесценции незначителен. Одновременно с отжигом  $V^-$ -центра по ионному механизму образуется новый парамагнитный центр  $P^-$ . Не обнаружено связи этого центра с какой-либо полосой оптического поглощения BeO.

Во второй области (700–1100 К) наблюдается дальнейшая трансформация центров. Центр люминесценции при 2.12 эВ преобразуется в центр люминесценции при 2.03 эВ, рис. 7.14. Спектр возбуждения люминесценции при 2.03 эВ содержит две полосы: интенсивную 3.76 эВ и более слабую – 4.7 эВ. Последняя обусловлена переходами на более высоко лежащее возбужденное состояние центра. Люминесценция при 2.03 эВ появляется и растет по интенсивности после отжига при температуре выше 800 К, рис. 7.15. Одновременно с этим процессом снижается интенсивность полосы поглощения в области 3.5 эВ, рис. 7.15, 7.16, и растет интенсивность линии С спектра ЭПР. Поглощение в области полосы при 4.1 эВ претерпевает наибольшее изменение до  $T = 800 \text{ К}$ , при этом в интервале 750–800 К снижение интенсивности полосы при 4.1 эВ вызывает рост поглощения при 3.5 эВ. Слабая зависимость от температуры отжига при  $T > 850 \text{ К}$  поглощения при 4.1 эВ обусловлена, по-видимому, «скрытым» появлением полосы поглощения центра с люминесценцией при 2.03 эВ, рис. 7.16. Аналогичные отжиговые процессы наблюдаются в образцах, облученных нейтронами флюенсом  $10^{20} \text{ см}^{-2}$ , рис. 7.16, б. Основным отличием

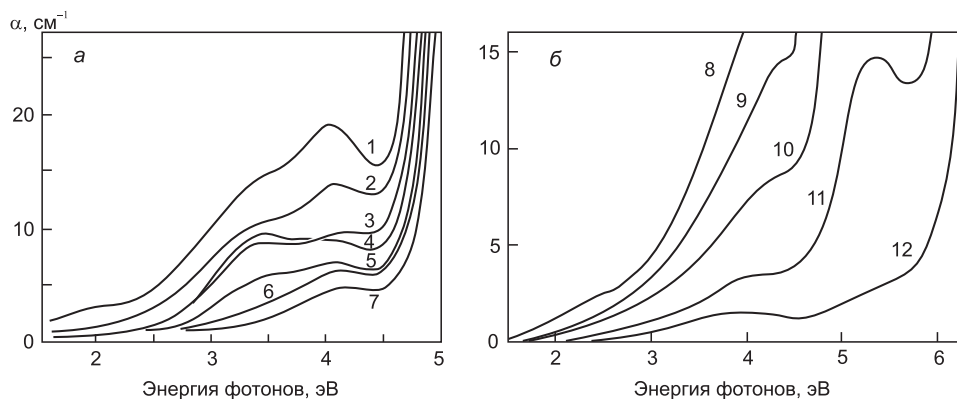


Рис. 7.16. Спектры оптического поглощения кристаллов BeO, облученных нейтронами флюенсом  $10^{19}$  (а) и  $10^{20}$  см $^{-2}$  (б), измеренные при  $T = 300$  К без отжига (1) и после изохронного отжига при температуре (К): 710 (2), 760 (3), 810 (4), 850 (5), 890 (6), 970 (7, 8), 1010 (9), 1050 (10), 1090 (11), 1130 (12) [560]

является присутствие полосы поглощения при 2.5 эВ. При возбуждении в области этой полосы наблюдается слабая люминесценция при 1.75 эВ, рис. 7.14.

Наиболее интенсивной люминесценцией отожженных кристаллов BeO, облученных флюенсами  $10^{19}$ – $10^{20}$  см $^{-2}$ , является полоса люминесценции при 2.03 эВ. Она образуется последовательной трансформацией центров люминесценции при 1.87 эВ и 2.12 эВ. Все три центра имеют сходную электронную структуру. Этот вывод основывается на люминесцентных свойствах этих центров, подобных температурных зависимостях квантового выхода, рис. 7.15, а также кривых кинетики затухания. Времена затухания достаточно малые, т. к. при  $T = 80$  К импульс люминесценции чуть отличается от возбуждающего импульса азотного лазера типа ЛГИ-21, рис. 7.17.

Необходимо отметить, что образование центра с полосой свечения при 2.03 эВ, имеющего полосу поглощения и возбуждения при 3.8 эВ коррелирует с образованием парамагнитного центра, представленного линией С, рис. 7.15, который предположительно отнесен к дырочным центрам, созданным по ионному механизму (в этой области становятся подвижными кислородные интерстициалы [401]).

Резюмируя результаты изучения радиационного дефектообразования в оксиде бериллия и процессы отжига и трансформации дефектов можно сделать следующие выводы. В отличие от  $V^-$ -центров, образованных при росте кристалла, для радиационных  $V^-$ -центров существует две стадии отжига: 1) ионизационный отжиг с освобождением локализованной на соседних ионах кислорода дырки при 620 К; 2) ис-

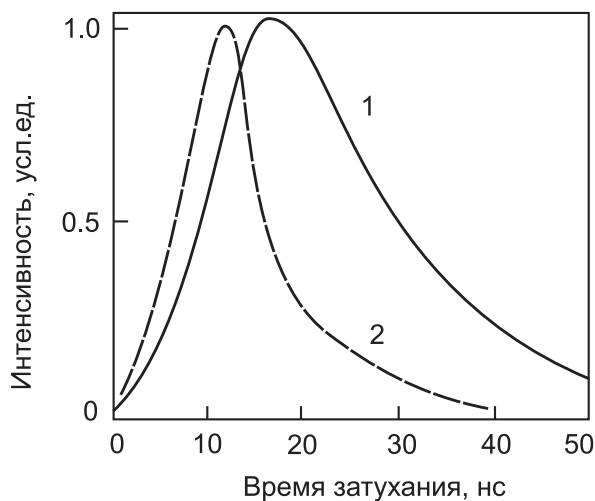


Рис. 7.17. Кинетика затухания люминесценции 1.87, 2.12, 2.03 эВ (1) и возбуждающий импульс азотного лазера ЛГИ-21 (2) [34]

чезновение самих катионных вакансий, на основе которых возникают  $V^-$ -,  $V^0$ -центры за счет термоактивированного освобождения катионных интерстициалов из ловушек, миграции их к вакансиям и аннигиляции катионных френкелевских пар дефектов (600–800 К).

При отжиге кристаллов, облученных в диапазоне флюенсов нейтронов  $10^{17}$ – $10^{19}$  см $^{-2}$ , одновременно с исчезновением центра  $V^-$  происходит образование нового парамагнитного центра, имеющего 10-и компонентный изотропный ЭПР сигнал с  $g = 2.0008$  [400]. В работе [34] этот центр был идентифицирован как  $P^-$ -центр и для него был предложен механизм радиационного дефектообразования, ключевым моментом которого является создание анионно-катионной дивакансии в процессе облучения нейтронами. Выбитый из регулярного узла катион бериллия при этом локализуется в октаэдрическом междоузлии. В интервале температур 650–750 К этот междоузельный катион термически делокализуется и мигрирует к изолированному  $V^-$ -центру (катионной вакансии, захватившей электрон) с последующей рекомбинацией этой катионной френкелевской пары дефектов. Свободная анионно-катионная дивакансия захватывает освободившийся в этом процессе электрон с образованием  $P^-$ -центра.

При отжиге кристаллов, облученных высокими флюенсами нейтронов ( $10^{19}$ – $10^{20}$  см $^{-2}$ ), образуется ряд взаимосвязанных комплексных оптически активных центров с близкой электронной структурой. Трансформация центров люминесценции при отжиге происходит при  $T = 450$ – $700$  К ( $1.87 \rightarrow 2.12$  эВ) и  $T = 700$ – $1100$  К ( $2.12 \rightarrow 2.03$  эВ).

## 8. Флуктуационное разупорядочение BeO

Оксид бериллия относится к классу линейных пирозлектриков, поэтому наряду с традиционными собственными и примесными точечными дефектами, рассмотренными в предыдущих главах, в нем должны проявляться некоторые специфические дефекты, типичные для пиро- и сегнетоэлектрических кристаллов. Для них характерны кооперативные процессы в системах взаимодействующих подвижных ионов, нецентральных ионов, заряженных примесей, поверхностных дефектов и т.п. Фазовые переходы (ФП) в таких системах могут быть интерпретированы как особый случай дефектности – «флуктуационное разупорядочение» или «флуктуационная перестройка структуры» (ФПС). Под термином ФПС можно понимать любые объемные или поверхностные физические процессы, оказывающие влияние на регулярные каналы релаксации электронных возбуждений и удовлетворяющие соотношению

$$\tau_L \ll \tau_F \ll \tau_R,$$

где  $\tau_L, \tau_F, \tau_R$  – характерные времена решеточных колебаний, перестройки структуры, регистрируемого в эксперименте физического процесса.

Теоретический базис подобных явлений развит применительно к сегнетоэлектрикам. В то же время не все вероятные ФП могут быть объяснены лишь пирозлектрическими свойствами объекта. Так, например, в гл. 3., 4. показано, что в гексагональном BeO, в отличие от щелочно-галогенидных кристаллов, релаксация свободного (резонансного) экситона и рекомбинация электрона с АД приводят к реализации двух типов АД (АД<sub>1</sub> и АД<sub>2</sub>), отличающихся своими характеристиками. Поскольку локальная релаксация решетки при образовании АД<sub>1</sub> и АД<sub>2</sub> различна, то термостимулированная трансформация АД<sub>1</sub> → АД<sub>2</sub> может быть рассмотрена как особый случай ФПС. В последнее время сосуществование двух типов АД и термостимулированная их трансформация обнаружены в целом ряде непирозлектрических широкозонных оксидных диэлектриков с низкой локальной симметрией анионных узлов (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, YAlO<sub>3</sub> и др.). Это может свидетельствовать о некоторой общности ФПС в данном классе оксидных систем.

До настоящего времени роль ФПС в широкозонных оксидных диэлектриках практически не изучена. Характерной особенностью таких процессов является их подпороговый характер. ФПС должна оказывать возмущающее воздействие на электронную структуру кристалла. Появление новых локальных уровней в результате ФПС либо изменение их энергетического положения приведут к делокализации носителей заряда, эмиссии электронов и фотонов, ветвлению электронных возбуждений между конкурирующими каналами релаксации и к другим процессам. Особо сложной картины следует ожидать в полях ионизирующей радиации. Поэтому изучение ФПС в широкозонных диэлектриках представляется достаточно сложной задачей, требующей комплексных исследований различными методами, высокой степени изученности регулярных (невозмущенных) процессов в объекте. В этом отношении оксид бериллия выглядит прекрасным модельным объектом, и результаты по изучению ФПС могут иметь важное прогностическое значение для данного класса диэлектриков. Кроме того, для BeO уже накоплен богатый экспериментальный материал, касающийся фактов, которые плохо укладываются в рамки существующих представлений и в связи с этим нередко называются *аномальными*. При детальном рассмотрении некоторые из них могут быть объяснены лишь спецификой конкретного объекта, тогда как другие, более фундаментальные, трудно объяснить, не привлекая понятия ФПС.

В данной главе обсудим некоторые экспериментальные и теоретические результаты, имеющие отношение к ФПС в оксиде бериллия.

### 8.1. Флуктуационная перестройка и особенности динамики решетки

#### 8.1.1. Спонтанная эмиссия электронов и фотонов

В предыдущих разделах были отмечены некоторые экспериментальные проявления особенностей динамики решетки BeO в широком интервале температур. При изучении других свойств BeO, не имеющих прямого отношения к динамике решетки, были обнаружены специфические явления, которые вероятно индуцированы этими особенностями. В настоящее время не существует единого мнения о природе этих процессов в оксиде бериллия. Поэтому мы рассмотрим ряд экспериментальных результатов и обсудим несколько основных альтернативных механизмов, объясняющих отдельные стороны аномальных процессов в BeO.

Одно из наиболее известных аномальных явлений в BeO — спонтанные термостимулированные сцинтилляции (ТСС). Первое упоми-



нение о них относится, по-видимому, к 1973 г. [461, 563]. При считывании информации с термолюминесцентных дозиметров (ТЛД) на основе BeO были обнаружены спонтанные ТСС, т.е. термостимулированное свечение, не индуцированное радиацией и в то же время отличающееся от *триболюминесценции*. Первые исследования проведены на керамических образцах BeO, которые проявляли ТСС как при нагреве, так и при охлаждении. В режиме со стабильной температурой ТСС быстро спадали. Эффект проявлялся и без предварительного возбуждения образца, либо при очень малых дозах ионизирующего излучения. В работах [461, 564] установлено, что при дозе свыше  $10^{-4}$  Кл/кг спонтанные ТСС исчезают практически полностью. Авторы [499] обнаружили в области  $T = 590$  К пик ТСС, который появился без предварительного облучения BeO, причем его интенсивность зависела от скорости нагрева, контакта с воздухом, максимальной достигнутой температуры. На рис. 8.1 показаны различные проявления спонтанных ТСС. Можно выделить по крайней мере три типа таких

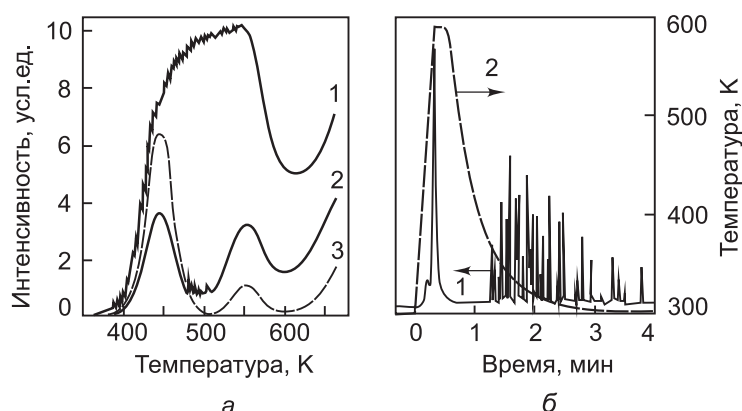


Рис. 8.1. Проявления спонтанных ТСС в керамических образцах BeO: а – кривая термовысвечивания облученных ( $\gamma - ^{137}\text{Cs}$ , 0.5 R) образцов BeO керамики: 1 – American Lava Company, 2 – Thermalox 999, 3 – Thermalox 995 [458]; б – люминесценция (1) необлученных образцов BeO керамики Thermalox 995 ( $\varnothing 12.5$  мм), измеренная во время термоциклирования (2) на ТЛД-считывателе *Teledyne Isotopes 7300* [564]

проявлений: пик, гребенка, наложение сцинтилляций на радиационно-индуцированный пик ТСЛ. Некоторые сорта бериллиевой керамики дают интенсивную ТСС при флуоресцентном освещении и даже просто при хранении в темноте [458]. Для подавления ТСС рекомендуют использовать атмосферу азота [499]; предварительный обжиг при температуре 1600 К в течение 112 часов [564]. Однако при повышении температуры до 1700–1900 К отмечен рост интенсивности ТСС [492],

который связывают с ростом размера зерна в образце. При среднем размере зерна менее 20 мкм спонтанные ТСС не обнаружены [492]. Во многих работах проявление спонтанных ТСС связывают с генерацией пирозлектрического поля в оксиде бериллия. Примесные ионы, по-видимому, также оказывают существенное влияние на возникновение ТСС. Обычно интенсивность ТСС уменьшается с ростом степени чистоты образцов и практически исчезает в горячепрессованной керамике с общим содержанием примесей менее  $10^{-3}$  мас. %. Размер зерна при этом может превышать 50 мкм, но ТСС отсутствуют [565], табл. 8.1.

Таблица 8.1

**Спонтанные сцинтилляции в керамическом BeO**

Образцы керамики	Средний размер зерна, мкм	Суммарное содержание примесей, мас. %	Наличие спонтанных сцинтилляций
Техническая керамика	50	0.3	✓
	50	0.2	✓
	30	0.2	✓
Керамика «ОСЧ»	28	$10^{-3}$	—
	45	$10^{-3}$	—
	50	$10^{-3}$	—

Появление отечественных монокристаллов BeO оптического качества (технология выращивания описана, например, в [74]) открыло возможность систематического исследования этого явления. В кристаллах BeO спонтанные ТСС проявляются на много порядков сильнее, чем в керамике, их можно обнаружить визуально. ТСС носят взрывной нестационарный характер, их относительная воспроизводимость достигается *термовакuumной* тренировкой. Улучшение вакуума до  $10^{-7}$  Па не нарушает общей картины ТСС, приводя лишь к снижению их интенсивности [565]. Отличительная черта ТСС в монокристаллах – анизотропный характер эмиссии. При нагревании ТСС идут преимущественно с грани  $C^+$  (по спонтанной поляризации), при охлаждении — с грани  $C^-$ . Однако ТСС проявляются и в тонких пластинках, вырезанных как параллельно, так и перпендикулярно полярной оси кристалла. Все это свидетельствует о том, что пирозэффект является одной из причин (но далеко не единственной) возникновения спонтанных ТСС в оксиде бериллия. Несмотря на взрывной нестационарный характер возникновения, температурные границы зон преимущественного проявления ТСС достаточно стабильны, табл. 8.7.

В вопросе о спектральном составе ТСС существуют разные мнения. Так, по данным [74], спектральный состав ТСС лежит в области 3.1–5.1 эВ. Прецизионные спектральные измерения позволили обнаружить в ряде случаев отдельные линии, сопоставимые со спектром свечения молекулярного азота [566] и зависимость температуры премущественного возникновения ТСС от скорости нагрева. Это косвенно предполагает возможность проявления в BeO газоразрядного механизма возникновения ТСС. В рамках этой гипотезы полагают, что ТСС могут быть следствием разряда пироэлектрического поля через адсорбированный на его поверхности газовый слой. Подобные газоразрядные ТСС известны в некоторых пироэлектриках [567, 568]. Однако результаты оценки температурных границ возможного действия газоразрядного механизма [97, 569] свидетельствуют, что данный механизм не может быть причиной всех наблюдаемых проявлений ТСС, особенно это касается низкотемпературной области. Процесс возникновения в кристалле и на его поверхности ТСС под действием пироэлектрического поля получил название *пироэлектрическая люминесценция* (ПЭЛ). В работах [570, 571] развиты простые представления о природе ПЭЛ, согласно которым можно в зависимости от степени вакуума выделить три типа ПЭЛ: гребенка из коротких сцинтилляций, связанных с пробоем пирополя через окружающую среду; серия из одного мощного импульса и ряда слабых ТСС, содержащих кинетические компоненты, обусловленные пробоем через кристалл или газовый слой (быстрые) и люминесценцией окружающей газовой среды (медленные); относительно широкий пик, обусловленный рекомбинационным процессом, индуцированным медленно меняющейся во времени структурой. ПЭЛ является существенно поверхностной люминесценцией. Из табл. 8.7 следует, что в оксиде бериллия проявляются все три типа ПЭЛ, но этим не исчерпываются особенности динамики решетки оксида бериллия.

В работах [572–574] изучали поверхностную люминесценцию BeO, связанную с фотоактивированными химическими реакциями обмена поверхности BeO с окружающей атмосферой. Такая люминесценция имеет крайне низкую интенсивность, требует наличия хорошо развитой поверхности. В случае монокристаллов BeO, по-видимому, не дает вклада в ТСС.

Спонтанные ТСС сопровождаются также спонтанной термостимулированной эмиссией электронов (ТСЭЭ), которая происходит без предварительного возбуждения [575, 576]. Традиционный интерес к экзoeлектронной эмиссии оксида бериллия во многом определяется дозиметрическими аспектами его использования, в частности, высокой экзoeмиссионной чувствительностью [577]. Однако уже ранние иссле-

дования показали, что природа экзоэмиссии BeO не является простой. Так, спектр энергетического распределения эмиттированных электронов охватывает область до 3 кэВ [575, 578–581]. Горячие экзоэлектроны наблюдали также при изучении энергетического распределения фотостимулированных электронов, вылетающих из BeO после облучения электронным пучком [582, 583]. Максимум этого распределения соответствовал энергиям 45 эВ (300 К) и 170 эВ (160 К) [582]. Наряду с медленно изменяющимися пиками ТСЭЭ имеет место спонтанная экзоэлектронная эмиссия [566, 582–586]. Авторы [575, 587] сделали вывод о связи спонтанных ТСЭЭ и ТСС с внутренним пироэлектрическим полем BeO. Большое количество работ по ТСЭЭ выполнено на поликристаллических образцах, приготовленных по различной технологии, что сильно затрудняет сопоставление и интерпретацию результатов. В области температур 300–600 К ТСЭЭ BeO изучали в работах [575, 582], рис. 8.2, а.

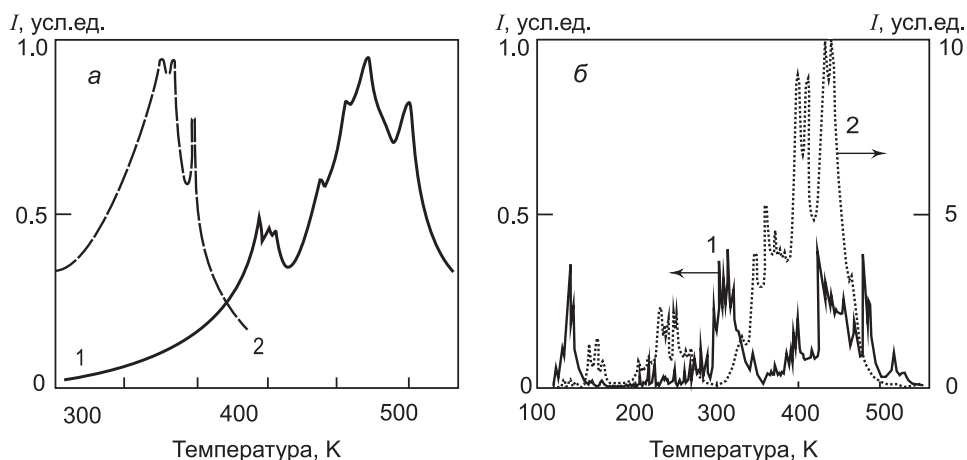


Рис. 8.2. Термостимулированная экзоэмиссия необлученных образцов оксида бериллия, измеренная при нагреве (1) и охлаждении (2). Данные из работ [575] (а) и [588] (б)

Термостимулированная экзоэмиссия BeO после облучения ионизирующим излучением содержит вклад как объемных, так и поверхностных центров. ТСЭЭ номинально чистого BeO в виде кристаллов, керамики, тонких пленок в области 300–700 К в сверхвысоком вакууме представлена двумя основными пиками (450–530 К и 570–670 К), положение и интенсивность которых зависят от состава и качества образцов, условий эксперимента. Исследования зависимости ТСЭЭ от степени вакуума ( $10^{-2}$  и  $10^{-7}$  Па), режимов термовакуумной тренировки образцов, воздействия ионизирующего излучения показали, что

существенный вклад в эти пики дают центры адсорбционной природы. Их температурное положение сопоставимо с таковым для термостимулированной десорбции различных форм *адсорбатов*  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $OH$  [589–597]. Роль объемных центров проанализирована на легированных монокристаллах. Положение, форма дозиметрического пика ТСЭЭ и ТСЛ определяются соотношением и концентрацией центров.

Особый интерес представляют результаты синхронных измерений люминесценции и экзоэмиссии в сверхвысоком вакууме [588, 598, 599]. Установлено, что улучшение вакуума от  $10^{-4}$  до  $10^{-7}$  Па снижает интенсивность эмиссии электронов в два раза без существенного изменения формы кривой. Наряду с эмиссией взрывного типа наблюдали медленно меняющиеся компоненты тока: при охлаждении – с грани  $C^-$  по спонтанной поляризации; при нагреве – с грани  $C^+$  (рис. 8.2, б) [565, 588]. Отсутствие детального совпадения максимумов ТСЭЭ и ТСС свидетельствует о том, что механизм пироэлектрического разряда не обуславливает всех наблюдаемых особенностей ТСЭЭ и ТСС в оксиде бериллия [588].

Результаты изучения закономерностей спонтанной эмиссии сегнетоэлектриков ( $LiNbO_3$ ,  $BaTiO_3$ ) свидетельствуют, что в явлении эмиссии существенную роль играют факторы, связанные с внутренними процессами, происходящими в кристаллах. ТСЭЭ горячих электронов с поверхности сегнетоэлектрика можно рассматривать как разновидность автоэлектронной эмиссии, механизм которой при неизотермических условиях усложняется процессами доменного и фазового упорядочения реальной структуры. В [600, 601] отмечено соответствие температурных интервалов максимумов эмиссии электронов температурам размытых фазовых переходов в ряде сегнетоэлектриков.

В случае оксида бериллия (линейный пироэлектрик) перестройка реальной структуры кристалла может наряду с генерацией пирополя давать вклад в наблюдаемые особенности динамики решетки, табл. 8.7. Генерация либо рекомбинация точечных дефектов оказывают существенное влияние на электронную структуру кристалла. Локальные уровни могут или появляться, или изменять свое энергетическое положение, что обуславливает освобождение локализованных носителей заряда. Делокализованные электроны в дальнейшем могут либо обуславливать эмиссию фотонов при рекомбинации на дырочных центрах, либо, ускоряясь во внутреннем пироэлектрическом поле, обуславливать эмиссию электронов [565]. Зависимость направления пирополя от знака изменения спонтанной поляризации определяет анизотропию выхода делокализованных электронов на поверхность кристалла [602].

В реальных кристаллах, тем более в поликристаллических образцах, наряду с поляризацией смещения (генерация-рекомбинация точечных дефектов) может присутствовать ионно-релаксационная и диполь-релаксационная поляризация, приводящая к возникновению квазистационарных электрических полей. Абсолютная величина такой поляризации может превышать поляризацию смещения [603, 604], что объясняет, в частности, наблюдаемую ТСЭЭ с грани  $C^-$  при нагревании кристалла BeO, поскольку суммарный вектор релаксационной поляризации может иметь произвольное направление.

Гипотеза о возможном наличии в оксиде бериллия размытых фазовых переходов [605], обуславливающих некоторые наблюдаемые аномальные процессы, согласуется, в частности, с наличием термостимулированного электромагнитного излучения (ТЭИ) кристаллов оксида бериллия [606]. ТЭИ является интегральным методом, фиксирующим разрушение центров, фазовые переходы и другие структурные процессы в кристалле [607, 608]. В кристаллах BeO по методике [609] зарегистрировано ТЭИ в диапазоне длин волн  $\lambda = 9.5\text{--}1333\text{ м}$ . При  $T = 330\text{ К}$  наблюдали аномально высокую, по сравнению с другими диэлектриками, интенсивность радиоизлучения [606].

### 8.1.2. Возможные кооперативные процессы в оксиде бериллия

Кооперативные явления в ионно-ковалентных кристаллах, связанные с взаимодействием точечных дефектов, оказывают существенное влияние на различные свойства кристаллов. Некоторые представления теории таких явлений [176, 610–614] могут быть использованы для понимания различных особенностей динамики решетки оксида бериллия, описанных в гл. 3.

В ионных кристаллах при наличии подвижных ионов или заряженных примесей уравнение для свободной энергии, связанной с образованием дефектов, может быть записано следующим образом [614]:

$$F(n) = nh - \frac{\lambda}{N} f(n) - T \ln \left( \frac{N!}{n! (N - n)!} \frac{N'!}{n! (N' - n)!} \right) - nT \ln x, \quad (8.1)$$

где  $n$  – число ионов, перешедших в неравновесное состояние;  $h$  – энергия образования дефекта в пренебрежении взаимодействием между дефектами;  $\lambda$  – феноменологическая постоянная, характеризующая взаимодействие между дефектами;  $f(n)$  – функциональная зависимость взаимодействия между дефектами от концентрации дефектов.

Для простейшего случая френкелевского разупорядочения одной из подрешеток:  $N$  – число междоузельных позиций в кристалле,  $N'$  –

число узлов разупорядочивающейся решетки. Третье слагаемое учитывает вклад в свободную энергию конфигурационной энтропии, а четвертое — описывает изменение колебательной энергии иона при переходе в неравновесное положение [176]. Уравнение состояния системы определяется условием минимума свободной энергии  $\partial F/\partial x = 0$  и, согласно [614], имеет вид:

$$\frac{T}{\lambda} = \frac{\bar{x} - f'(x)}{\ln \chi + 2 \ln (1/x - 1)}, \quad (8.2)$$

где  $\bar{x} = h/\lambda$  — относительная концентрация дефектов. В зависимости от соотношения между параметрами кристалла  $\chi$ ,  $\bar{x}$ ,  $f(x)$  существует несколько решений уравнения состояния [614]. Таким образом, свободная энергия кристалла, содержащего подвижные ионы, может иметь ряд минимумов, что указывает на возможность существования в системе коррелированных фазовых переходов между состояниями с различной концентрацией дефектов. Эти фазовые переходы реализуются в пределах одной кристаллической модификации. При этом, как правило, подвижные ионы лишь одной из подрешеток. Существование фазовых переходов такого типа характерно для ионных кристаллов [176]. Кроме того, изменение концентрации дефектов (междоузельных ионов) может происходить непрерывно, но если зависимость  $F(x, T)$  имеет точки перегиба, то это должно найти отражение в температурных зависимостях характеристик кристалла, являющихся вторыми производными от свободной энергии ( $C_p(T)$ ,  $\alpha(T)$  и т.п.). Коллективное поведение при определенных условиях можно наблюдать в системах: разупорядочивающихся по Френкелю; примесных дипольных моментов; диполей, связанных с молекулярными или нецентрными ионами [613]. Пример нецентральной системы — ртутеподобные ионы в щелочно-галогенидных кристаллах [615].

В пьезоэлектрическом кристалле внутреннее пьезополе может индуцировать фазовые переходы в подрешетке, имеющей подвижные ионы, даже при таких значениях параметров кристалла ( $\chi$ ,  $\bar{x}$ ,  $f(x)$ ), когда термические фазовые переходы отсутствуют [612]. Например, известно, что в пьезоэлектриках возможен процесс скачкообразного перераспределения примеси по двум положениям в элементарной ячейке [610]. Этот процесс возможен благодаря косвенному взаимодействию через фононы в системе примесных ионов.

В работах [133, 135, 616] показано, что в случае оксида бериллия до температур порядка 1200 К анионная подрешетка может считаться жесткой, а катионная — имеющей подвижные ионы. Согласно [617], перестройка в системе подвижных ионов должна сказываться на поведении акустических фононов, т.е. при фазовых переходах, связанных

с изменением концентрации дефектов, должны смягчаться лишь акустические моды. Это вполне соответствует экспериментальным данным гл. 3..

При рассмотрении микроскопического взаимодействия между подвижными ионами и ионами жесткой подрешетки различают два типа флуктуационных параметров фазовых переходов [143, 145]: флуктуации, при которых ионы перераспределяются между энергетически неэквивалентными положениями в решетке (объемные напряжения); флуктуации, при которых ионы перераспределяются между энергетически эквивалентными позициями (сдвиговые напряжения).

Не вызывает сомнения наличие в оксиде бериллия в некоторых температурных точках флуктуационных ФП, связанных с изменением концентрации дефектов. Определение конкретного механизма в каждом случае требует дополнительных детальных исследований. Экспериментальные данные дают основания обсуждать возможность фазовых переходов в системах: разупорядочивающихся по Френкелю; диполей, связанных с нецентральными катионами.

### 8.2. Спонтанная эмиссия BeO и флуктуационная перестройка

Анализ табл. 8.7 показывает, в частности, что аномалии в BeO проявляются в широкой области температур 1.2–700 К. Однако во всех случаях ФПС проявляются лишь косвенно, через возмущающее воздействие на различные регулярные процессы. Вероятно, хорошим решением было бы целенаправленное использование классических структурно-чувствительных методов (термического расширения, температурной зависимости теплоемкости и т. п.) для всестороннего изучения ФПС, но результаты гл. 3 свидетельствуют о крайне слабых проявлениях аномалий в этих методах. В то же время высокочувствительные спектрально-люминесцентные методы, вообще говоря, не приспособлены для исследования термостимулированных электронно-ионных процессов.

Положение кардинально изменилось в 1966 г., когда Гобрехтом и Гофманом [618] был предложен метод фракционного термовысвечивания (ФТВ) для термоактивационной спектроскопии центров захвата. В дальнейшем данный метод был развит в работах И. А. Тале с сотрудниками [619]. Позднее метод ФТВ был адаптирован также для токовой и экзоэмиссионной спектроскопии [620, 621]. Очень скоро выяснилось, что метод ФТВ крайне чувствителен к слабым электронным процессам и помимо своего основного назначения (модуляционной термоактивационной спектроскопии центров захвата) может



быть с успехом использован для исследования ФПС [622, 623]. Работы по исследованию ФПС BeO упомянутым методом проводились авторами в лаборатории И. А. Тале (г. Рига) и в Уральском политехническом институте (г. Екатеринбург). Основы метода ФТВ и его приложений достаточно полно изложены, например, в [624]. Мы коснемся лишь некоторых частных аспектов, необходимых для обсуждения экспериментальных результатов по ФПС BeO.

### 8.2.1. Модельные представления метода ФТВ

Метод ФТВ представляет собой развитие метода ТСЛ и отличается законом изменения температуры: медленный монотонный нагрев образца модулируется осцилляциями температуры, благодаря чему осуществляется фракционное высвечивание заполненных центров захвата. Сущность метода заключается в квазинепрерывном определении светосуммы и средней энергии термической активации  $\langle E \rangle$  преимущественно опустошающихся центров захвата в течение всего рекомбинационного процесса. Теория метода ФТВ [619] развита в приближении зонной модели. Для диэлектрика, содержащего в зоне запрещенных энергий электронные центры захвата, которые произвольно распределены по энергиям активации  $E$  и частотным факторам  $S$ , интенсивность высвечивания пропорциональна полной скорости термического высвобождения электронов [619]:

$$I(t) = \eta V R \int \int_{S E} H_{E,S} i_{E,S} dE dS, \quad (8.3)$$

где  $i_{E,S} = \chi_{E,S} S \exp(-E/K_B T)$ ;  $\eta$  – квантовый выход рекомбинационной люминесценции;  $V$  – объем образца;  $R$  – коэффициент повторного захвата, зависящий от  $H_{E,S}$  и  $\chi_{E,S}$  и концентрации центров рекомбинации;  $H_{E,S}$  – функция распределения центров захвата по энергиям термической активации и частотным факторам;  $\chi_{E,S}$  – зависящий от времени фактор заселенности центров захвата.

Функция  $i_{E,S}$ , имеющая смысл веса, с которым каждый сорт центров захвата участвует в рекомбинационном процессе, зависит от порядка кинетики, вероятности повторного захвата, закона изменения температуры [625]. В случае кинетики первого порядка и линейного изменения температуры:

$$i_{E,S}(T) = \frac{\beta E}{K_B T^2} \exp(-Z) \exp(-\exp(-Z)) \quad (8.4)$$

$$Z = \frac{E}{K_B T} + \ln \left( \frac{E}{K_B T} \right) - \ln \left( \frac{S}{\beta T} \right); \quad (8.5)$$

$$T = T_0 + \beta t, \quad (8.6)$$

где  $\beta$  – скорость линейного изменения температуры. При каждой температуре из всех центров захвата преимущественно опустошаются центры с такой совокупностью  $E$  и  $S$ , чтобы выполнялось условие  $Z \rightarrow 0$ . Использование метода ФТВ позволяет экспериментально оценить величину средней энергии активации процесса  $\langle E \rangle$  [624]:

$$\langle E \rangle (T) = \left. \frac{d (\ln I(T))}{d (1/K_B T)} \right|_{\eta, R=\text{const}} = \frac{\iint_{SE} E H_{E,S} i_{E,S}(T) dE dS}{\iint_{SE} H_{E,S} i_{E,S}(T) dE dS}. \quad (8.7)$$

Знаменатель представляет собой выражение для интенсивности люминесценции. Усреднение ведется по вкладам центров захвата с различными значениями  $E$  и  $S$  в полную интенсивность люминесценции при данной температуре.

Только в случае рекомбинационного процесса с кинетикой первого порядка возможна оценка среднего частотного фактора  $\langle S \rangle$ , которую удобно проводить для каждой « $k$ »-й осцилляции температуры:

$$\langle S_k \rangle = \frac{1}{\Delta t_k} \left( \frac{\langle E_k \rangle}{K_B T} \frac{T_k - T_{k-1}}{T_k} - \frac{I_k - I_{k-1}}{I_k} \right) \exp \left( \frac{\langle E_k \rangle}{K_B T} \right), \quad (8.8)$$

где  $\Delta t_k$  – продолжительность осцилляции;  $T_k, I_k$  – максимальные температура и интенсивность люминесценции, достигнутые в « $k$ »-й осцилляции температуры.

Из (8.7) видно, что  $\langle E \rangle$ , зависящая от распределения центров захвата по энергиям активации и частотным факторам и от фактора заселенности центров захвата, должна быть крайне чувствительна к различным нестационарным возмущающим воздействиям. Это создало предпосылки к использованию метода ФТВ для исследования различных физических процессов через их возмущающее воздействие на регулярные каналы релаксации электронных возбуждений. Так, в работах И. А. Тале с сотрудниками [626] проведена детальная разработка метода ФТВ с учетом диффузионно-контролируемых и туннельных процессов.

Важная информация может быть также получена из анализа характера изменения интенсивности люминесценции (кинетика) во время осцилляции температуры. При выполнении приближений зонной

модели и отсутствии возмущающих воздействий осцилляция температуры, как это следует из (8.3), сопровождается симбатной осцилляцией люминесценции. Назовем условно этот случай *больцмановская кинетика*, т.к. разгорание и спад люминесценции при этом контролируются лишь больцмановским законом распределения локализованных носителей заряда по энергиям:

$$I \sim \exp\left(-\frac{E}{K_B T}\right). \quad (8.9)$$

Наличие возмущающих воздействий, нарушения приближений зонной модели приводит в общем случае к отклонениям кинетики от больцмановской.

### 8.2.2. Свидетельства перераспределения электронных возбуждений между конкурирующими каналами релаксации

Создание в Уральском политехническом институте экспериментальной базы для синхронной (одновременной) регистрации методом модуляционной термоактивационной спектроскопии сразу двух термостимулированных релаксационных процессов (люминесценции и экзoeлектронной эмиссии) создало предпосылки для изучения перераспределения электронных возбуждений между конкурирующими каналами релаксации на поверхности и в объеме [620, 621]. Цикл совместных работ по исследованию данным методом кристаллов оксида бериллия был выполнен в начале 90-х гг., экспериментальные данные были интерпретированы в рамках модели перераспределения электронных возбуждений между конкурирующими каналами релаксации на поверхности и в объеме [504, 627, 628].

Механизмы термостимулированных люминесцентных и экзоемиссионных процессов релаксации электронных возбуждений (ТСЛ и ТСЭЭ) в пироэлектрических кристаллах обладают рядом особенностей, связанных с влиянием пирополя на различные стадии этих процессов и на ветвление между конкурирующими каналами релаксации. Степень компенсации поля внутренним объемным зарядом и внешним электрическим зарядом (адсорбированные молекулы и др.) зависит от большого числа внешних факторов, что предполагает также их опосредованное влияние на ТСЛ и ТСЭЭ. Например, состав, давление и предыстория окружающей газовой среды определяют не только вклад внешнего заряда в результирующее поле, но и характер его изменения в неизотермических условиях в результате адсорбции. Ионизирующее излучение может изменять распределение заряда по

глубине кристалла. Высота поверхностного потенциального барьера, определяющая доли отраженных и выходящих на поверхность кристалла электронов, в частности, зависит от пирoeлектрического поля, адсорбции, объемного заряда. В сильных пирoeлектриках возможен пробой через поверхностный газовый слой или кристалл, что сопровождается эмиссией электронов и фотонов. Протекание в диэлектрике термостимулированных ионных процессов может приводить к изменению энергетического спектра локальных центров захвата и, следовательно, к делокализации дополнительных носителей заряда. Ускоряясь в пирoeлектрическом поле, последние обуславливают спонтанные экзоэмиссию и люминесценцию.

Особенно эти эффекты проявляются в области малых доз ионизирующего излучения в неизотермических условиях, когда прирост пирoeлектрического и величина компенсирующего полей соизмеримы. Область малых доз актуальна в плане применения пирoeлектриков, например, в качестве индивидуальных ТСЛ и ТСЭЭ дозиметров.

Наиболее вероятными причинами аномальной экзоэмиссии BeO могут являться:

- 1) надтермическая делокализация носителей заряда, например, при флуктуационной перестройке структуры;
- 2) ускорение делокализованных электронов во внутреннем электрическом поле BeO, образованном пирoeлектричеством, объемным и поверхностным зарядами;
- 3) адсорбционные процессы;
- 4) электрический пробой.

Важным следствием первых трех причин представляется их влияние на перераспределение электронных возбуждений между конкурирующими каналами релаксации, включая объем и поверхность.

Из простых представлений следует, что под влиянием пирoeлектрического поля возможно перераспределение носителей заряда между поверхностными и объемными каналами релаксации вследствие изменения поверхностного потенциального барьера. В самом деле,

$$I_E = h(n_s - q), \quad (8.10)$$

$$I_L = a(n_c + q), \quad (8.11)$$

где  $h$ ,  $a$  – вероятности экзоэмиссии и излучательной рекомбинации электронов;  $n_s$ ,  $n_c$  – концентрации делокализованных электронов на поверхности кристалла и дне зоны проводимости;  $q$  характеризует процесс отражения электронов от поверхностного потенциального барьера. Величина  $q$  зависит как от ориентации кристалла, так и от сте-

пени компенсации пирополя поверхностными адсорбированными зарядами. При изменении  $q$  интенсивности люминесценции и экзоэмиссии будут изменяться антибатно. Наиболее отчетливо это выражено для спонтанной (без предварительного облучения) эмиссии электронов и фотонов с различных граней монокристалла BeO в цикле нагрев-охлаждение. Так, для области температур 420–480 К отношение интенсивностей при нагреве и охлаждении  $R$ :

Кристаллографическая плоскость	$R_E$	$R_L$
(0001)	0.04	3
(10 $\bar{1}$ 0)	0.40	13

Пирозлектрическое поле для грани (0001) является тормозящим при нагреве и ускоряющим при охлаждении. Поэтому спонтанная экзоэмиссия проявляется преимущественно при охлаждении. Для спонтанной люминесценции, в соответствии с (8.11), ситуация противоположная: наибольшая ее интенсивность наблюдается при нагреве. Для неполярной грани (10 $\bar{1}$ 0) изменение электрического поля в цикле нагрев-охлаждение меньше и изменение интенсивности экзоэмиссии в цикле выражено слабее. Различия в проявлении спонтанной эмиссии электронов и фотонов с полярной и ее наличие для неполярной граней свидетельствуют о том, что кроме пирозлектричества в результирующее электрическое поле BeO значительный вклад вносят объемный и поверхностный заряды.

Выделены и идентифицированы следующие типы *аномалий* в кинетике терморелаксационных процессов.

1. Перераспределение носителей заряда, делокализованных с объемных и поверхностных центров, между ТСЭЭ и ТСЛ каналами релаксации во время температурной осцилляции (рис. 8.3). Процесс наблюдается в областях регулярных пиков ТСЭЭ (390, 420, 460, 520 К). Средние энергии активации с учетом (8.10) и (8.11) будут

$$\langle E_E \rangle = E_E + \frac{dq}{d\vartheta}, \quad (8.12)$$

$$\langle E_L \rangle = E_L - \frac{dq}{d\vartheta}, \quad (8.13)$$

где  $\vartheta = 1/K_B T$ . На начальных участках пиков экзоэмиссия контролируется стадией термофлуктуационной делокализации и имеет больцмановскую кинетику (рис. 8.3). При повышении температуры в пределах пика возрастает влияние механизма перераспределения, т. е. величина  $|dq/d\vartheta|$ . Поскольку  $dq/d\vartheta < 0$ , то величина  $\langle E_L \rangle$  возрастает, а  $\langle E_E \rangle$  – уменьшается, рис. 8.3. Наблюдаемая в эксперименте (кажущаяся) энергия  $\langle E_E \rangle$  может достигать отрицательных значений.

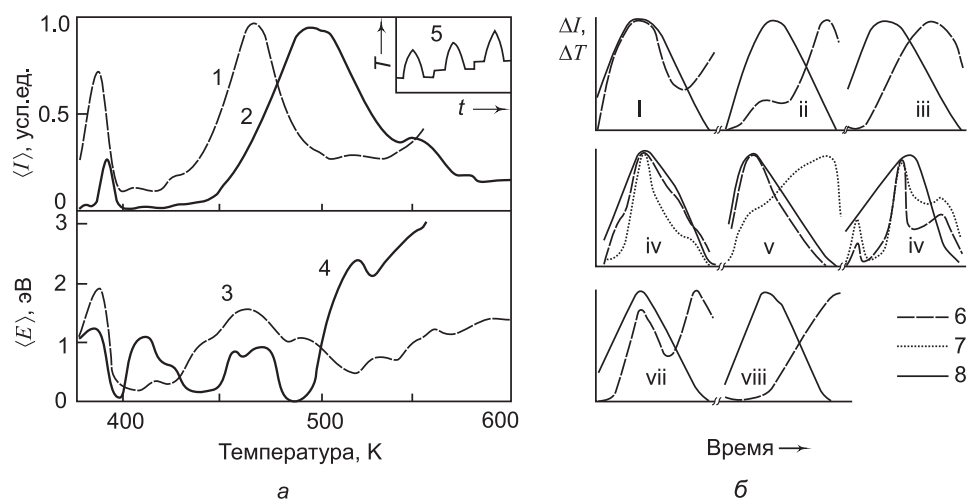


Рис. 8.3. ТСЭЭ (1, 3, 6) и ТСЛ (2, 4, 7) кристаллов BeO при линейно-осциллирующем нагреве после электронной бомбардировки (10 кэВ, 300 К): а) температурные зависимости интенсивности (1, 2), средней энергии термической активации (3, 4); точки на кривых (1–4) измерены для каждой осцилляции температуры (5); б) осцилляции интенсивности  $\Delta I$ , индуцированные осцилляциями температуры  $\Delta T$  (8), измеренные при температурах, К: 430 (i), 450 (ii), 502 (iii), 410 (iv), 420 (v), 430 (vi), 460 (vii), 504 (viii) для кристаллов, отжженных в вакууме (700 К) до облучения, (i–iii) и не подвергавшихся отжигу (iv–viii) [504, 627]

2. Конверсия энергии ускоренных в пирозлектрическом поле BeO электронов в люминесценцию внешнего газового слоя. Показано, что возможна эмиссия двух групп электронов, отличающихся энергетическим распределением: а) электроны, делокализованные с поверхностных центров и не испытавшие ускорение; б) «горячие» экзоэлектроны, ускоренные в пирозлектрическом поле BeO вплоть до нескольких тысяч электрон-вольт. Кинетика ТСЭЭ первой группы является болцмановской (рис. 8.3). Для второй группы электронов ТСЭЭ контролируется стадией ускорения в пирополе и кинетика имеет разгорание на спаде температуры. В случае низкого вакуума, либо для кристаллов BeO, не подвергнутых термовакуумной тренировке, «горячие» электроны возбуждают катодолюминесценцию остаточной газовой среды или адсорбированных молекул. Спектральный состав этой люминесценции отличается от такового для собственной люминесценции BeO. Кинетика ТСЛ  $I(t)$  такой люминесценции имеет разгорание на спаде температуры (рис. 8.3).  $\langle E_L \rangle$  получает добавку, пропорциональную  $+d q/d \vartheta$ , что вызывает понижение средней энергии активации (рис. 8.3). Наибольшая активность этого процесса имеет место в обла-

сти пика ТСЭЭ при 460 К, обусловленного адсорбционными центрами захвата.

3. Электрический пробой. При достижении нескомпенсированным пироэлектрическим полем пороговой величины происходит электрический пробой, проявляющийся в кинетике ТСЭЭ и ТСЛ в виде симбатных всплесков интенсивности (рис. 8.3). Чаше проявляется при  $T = 430, 520$  К для кристаллов ВеО, не подвергнутых термовакуумной тренировке.

4. Спонтанная (без предварительного облучения) экзоэмиссия электронов, контролируемая адсорбцией. Заселение центров в ВеО возможно не только при облучении, но и в результате адсорбции. Кинетика ТСЭЭ при линейно-осциллирующем нагреве на начальных участках пиков является больцмановской, но при повышении температуры стимуляции в пределах пика появляется участок разгорания ТСЭЭ на спаде температурной осцилляции (рис. 8.3), обусловленный появлением дополнительного вклада от процесса адсорбции. Согласно (8.12), это приводит к понижению  $\langle E_E \rangle$  вплоть до отрицательных значений (рис. 8.3). Данный процесс наблюдается для полярной грани кристалла ВеО в области регулярных пиков ТСЭЭ. При облучении ионизирующим облучением его вклад снижается, но характерная *осциллирующая* структура наблюдается на фоне постоянной составляющей  $\langle E_E \rangle$ .

### 8.2.3. Модель флуктуационной перестройки структуры

Форма и условия проявления спонтанной эмиссии многообразны и трудно предсказуемы: от медленно меняющихся с течением времени пиков эмиссии до всплесков взрывного характера, которые проявляются в тонких пленках, поли- и монокристаллах как облученных, так и не подвергавшихся воздействию ионизирующей или УФ-радиации.

Подобные эффекты трудны для интерпретации в рамках традиционных представлений и методик исследования. Так, например, чисто термоактивационные модели (квазихимических реакций, кинетических частиц) предполагают постоянство основных термоактивационных параметров, взаимную независимость кинетических частиц. В случае спонтанной эмиссии происходит изменение свойств, структуры, энергетики эмиссионно-активных центров диэлектрика, что влияет на термоактивационные параметры, приводит к взаимодействию ионных и электронных возбуждений, взаимодействию кинетических частиц между собой. В этой связи, приемлемой альтернативой может стать термоактивационная модель, в рамках которой каким-либо образом учитывается изменение свойств и структуры диэлектрика.

Одной из наиболее проработанных к настоящему времени является модель флуктуационной перестройки структуры, развитая первоначально для интерпретации надтермической эмиссии фотонов при фракционном термовысвечивании [509, 619]. Эта модель представляется перспективной для интерпретации аномалий также в других термостимулированных процессах.

Исследование спонтанной эмиссии с применением модели ФПС представляет интерес в двух аспектах: 1) изучение особенностей делокализации, миграции, релаксации электронных возбуждений в условиях протекания ФП; 2) изучение процесса ФПС через его возмущающее воздействие на регулярные каналы релаксации, например, ТСЭЭ и термостимулированную люминесценцию (ТСЛ). В обоих случаях требуется достаточно высокий уровень изученности регулярных (невозмущенных) ТСЭЭ и ТСЛ в исследуемом объекте.

Применительно к ТСЭЭ и ТСЛ можно следующим образом сформулировать основные положения модели ФПС [509]. Обуславливающая спонтанную эмиссию перестройка структуры носит флуктуационный характер и оказывает влияние на регулярные каналы релаксации электронных возбуждений. В простейшем случае это осуществляется путем изменения высоты потенциального барьера центров захвата, среднее значение которой можно представить в виде:

$$\bar{E} = \frac{\sum_i f_i E_i}{\sum_i f_i}, \quad (8.14)$$

где  $f_i$  – вероятность реализации состояния с энергией  $E_i$ . Рассмотрение предельного случая двух состояний: основного ( $E_0, f_0$ ) и возмущенного перестройкой ( $E_1, f_1$ ), – в предположении, что ФПС является термоактивированным процессом с энергией активации  $Q$ , позволяет получить ряд качественных результатов, актуальных для обсуждения различных видов спонтанной эмиссии. В этом случае

$$\bar{E} = E_0 + \frac{\Delta E}{1 + f_0/f_1}, \quad (8.15)$$

$$f_1 = \omega \exp\left(-\frac{Q}{K_B T}\right), \quad (8.16)$$

где  $\omega$  – частотный фактор процесса флуктуационной перестройки. Величина  $\bar{E}$  претерпевает изменения в температурной области ФПС. При более низких температурах  $\bar{E} \sim E_0$ , тогда как при более высоких –



$\bar{E} \sim E_1$ . Однако непосредственное определение величины  $\bar{E}$  невозможно. Современные методы модуляционной термоактивационной спектроскопии (например, [619]) позволяют измерить лишь экспериментальную среднюю энергию активации  $\langle E \rangle$ . Вне области ФПС  $\langle E \rangle \sim \bar{E}$ , но в области ФПС, где проявляется спонтанная эмиссия, эти величины могут существенно отличаться:

$$\langle E \rangle \sim \bar{E} - A - T \frac{d\bar{E}}{dT}, \quad (8.17)$$

$$A = \frac{S_0}{\beta} K_B T^2 \exp \left( -\frac{\bar{E}}{K_B T} \right), \quad (8.18)$$

где  $S_0$  – частотный фактор термостимулированного процесса. Отсюда непосредственно следует, что в области ФПС, где  $d\bar{E}/dT$  отлична от нуля, наблюдаемые в эксперименте значения  $\langle E \rangle$  будут получать добавку пропорциональную  $(-d\bar{E}/dT)$ . Следовательно, знаки изменения  $\bar{E}(T)$  и  $\langle E \rangle$  в области ФП противоположны: при понижении высоты потенциального барьера наблюдаемая величина  $\langle E \rangle$  повышается, и наоборот.

Численное моделирование на ЭВМ термостимулированного процесса (8.17) в условиях линейно-осциллирующего изменения температуры [627, 629] показало, что для ФПС, повышающей потенциальный барьер, возможно существование двух максимумов  $\langle I \rangle$  (рис. 8.4), соотношение амплитуд которых определяется параметрами  $S_0$ ,  $\omega$ ,  $f_0$ . Более высокотемпературный максимум находится вне области ФПС и представляет собой обычный термостимулированный процесс с параметрами  $(S_0, E_1)$ . Низкотемпературный максимум приходится на область изменения  $\bar{E}(T)$  и контролируется ФПС. В этой области наблюдаемая величина  $\langle E \rangle$  уменьшается от уровня  $\langle E \rangle \sim E_0$  вплоть до отрицательных значений с последующим повышением до  $\langle E \rangle \sim E_1$ , рис. 8.4. Важно отметить, что  $\langle E \rangle$  пересекает нулевой уровень в температурной точке максимума  $\langle I \rangle$ . В самом деле, из (8.15) и (8.17) для процесса, контролируемого флуктуационной перестройкой, условие максимума  $\langle I \rangle$  формально можно записать в виде:

$$\frac{dI}{dT} = \frac{I}{K_B T^2} \langle E \rangle = 0. \quad (8.19)$$

Результаты численного моделирования, рис. 8.4, б показывают, что ФПС, повышающая потенциальный барьер, обуславливает характерное запаздывание прироста  $I(t)$  по сравнению с изменением темпера-

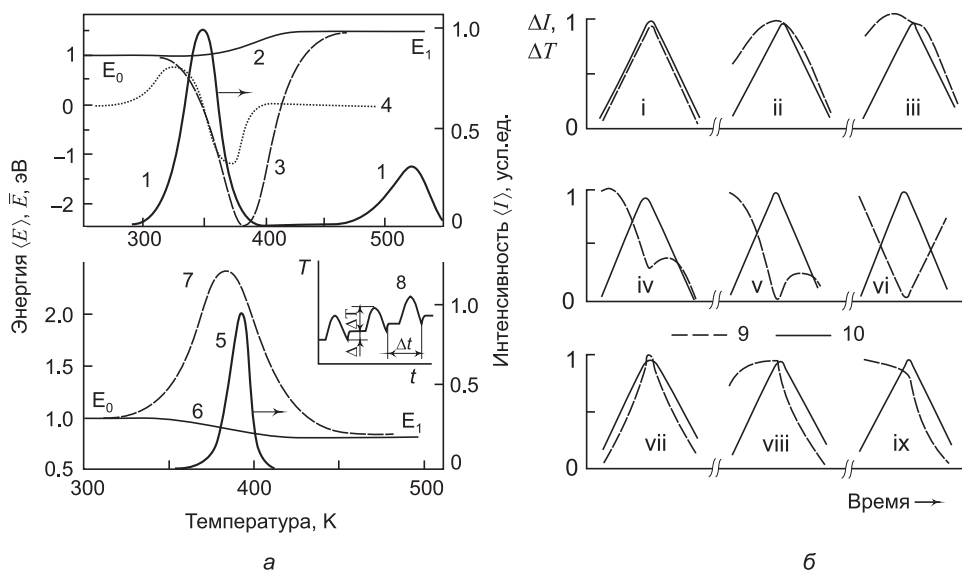


Рис. 8.4. Расчетные температурные (а) и временные (б) зависимости амплитуд осцилляций интенсивности  $\langle I \rangle$  (1, 5, 9), средней высоты потенциального барьера  $\bar{E}$  (2, 6), средней энергии термической активации  $\langle E \rangle$  (3, 7), температуры (10) при линейно-осциллирующем нагреве ( $\Delta = 1.5$  K,  $\Delta T = 10$  K,  $\Delta t = 100$  с) (8) в условиях ФПС ( $Q = 1$  эВ,  $\omega = 10^{13}$  с $^{-1}$ ), повышающей ( $E_0 = 1$  эВ,  $E_1 = 1.5$  эВ,  $S_0 = 10^{11}$  с $^{-1}$ ) (1–4, i–vi) и понижающей ( $E_0 = 1$  эВ,  $E_1 = 0.8$  эВ,  $S_0 = 10^8$  с $^{-1}$ ) (5–7, vii–ix) потенциальный барьер. Кривая (4) соответствует зависимости (3) с учетом фоновых процессов на уровне 5% от  $\langle I \rangle_{\max}$ . Температуры стимуляции (K): 300 (i), 320 (ii), 340 (iii), 350 (iv), 355 (v), 380 (vi), 350 (vii), 390 (viii) и 400 (ix) [627–629]

туры. В пределах пика  $\langle I \rangle$ , индуцированного ФПС, кинетика осцилляций меняется следующим образом (рис. 8.4, б): в области начального разгорания пика наблюдается бальмановская кинетика,  $\langle E \rangle > 0$ ; в области максимума  $\langle I \rangle$  — кинетика с двумя экстремумами  $I(t)$ : на подъеме и на спаде температуры,  $\langle E \rangle = 0$ ; в области спада пика  $\langle I \rangle$  — изменение интенсивности  $I(t)$  происходит антибатно изменению температуры: наблюдается один экстремум  $I(t)$  на спаде температуры, что соответствует наибольшим значениям  $d\bar{E}/dT$ ,  $\langle E \rangle < 0$ .

Результаты численного моделирования термоактивационных процессов в условиях ФПС, понижающей потенциальный барьер, свидетельствуют, что имеет место единственный пик эмиссии (ТСЛ или ТСЭЭ), температурное положение, полуширина и интенсивность которого так или иначе испытывают влияние ФПС. Средняя энергия активации  $\langle E \rangle$  в области пика  $\langle I \rangle$  имеет повышенное значение, определяемое величиной  $d\bar{E}/dT$ , рис. 8.4. Кинетика  $I(t)$  характеризуется

опережающим (надтермическим) приростом интенсивности по сравнению с изменением температуры в ходе осцилляции.

Вместе с тем, можно выделить два принципиально различных вида воздействия ФПС, понижающей потенциальный барьер, на регулярный термоактивационный процесс. Для этого введем обозначение  $T_0(E_0)$  и  $T_1(E_1)$ , причем  $T_0 > T_1$ . В данных температурных точках наблюдался бы максимум  $\langle I \rangle$  в отсутствие ФПС при фиксированной высоте потенциального барьера  $E_0$  и  $E_1$ . Первый случай реализуется при температуре ФПС  $T_1 < T_F < T_0$ , когда делокализация носителей заряда контролируется преимущественно ФПС. Второй случай имеет место при  $T_F \simeq T_0$ , когда ФПС является лишь возмущающим фактором, обуславливающим надтермические добавки эмиссии на фоне регулярного термофлуктуационного процесса ТСЛ или ТСЭЭ. Кинетики для первого (рис. 8.4, б, кривая vii) и второго (рис. 8.4, б, кривая viii) случаев различаются величиной надтермической добавки при росте температуры в ходе осцилляции: в первом случае кинетика мало отличается от больцмановской, во втором – искажения формы  $I(t)$  являются существенными. В [504, 627] исследована ТСЭЭ в необлученных кристаллах BeO, рис. 8.5. Сопоставление температурных и кинетических результатов с расчетом позволило идентифицировать два случая ФПС: с повышением и с понижением потенциального барьера.

Физическая природа ФП в обоих случаях связана с адсорбцией и пироэлектричеством. Действительно, наблюдение ТСЭЭ в необлученных кристаллах при низких температурах не является неожиданным, поскольку заполнение локальных энергетических уровней захвата возможно не только при возбуждении ионизирующим излучением, но и в результате адсорбции молекул остаточной газовой среды на поверхности кристалла. В полярном диэлектрике BeO этому в сильной степени способствует пироэлектрическое поле, которое обуславливает ее активное проявление при относительно высоких температурах. Последующий нагрев приводит к появлению ТСЭЭ и, возможно, ТСЛ, а десорбция выступает в роли ФП, обуславливая либо понижение потенциального барьера, либо его повышение.

Реализация в диэлектрике адсорбционного механизма заселения центров захвата должна приводить при охлаждении предварительно нагретого образца к появлению экзоэмиссии электронов в областях пиков ТСЭЭ, где велика вероятность термической делокализации захваченных электронов. В самом деле, как следует из рис. 8.5, охлаждение кристалла BeO от 600 до 300 К привело к заметной экзоэмиссии электронов в температурной области пиков  $\langle I_E \rangle$ , наблюдавшихся при нагреве образца. При этом наиболее интенсивную экзоэмиссию наблюдали при температурах выше 550 К.

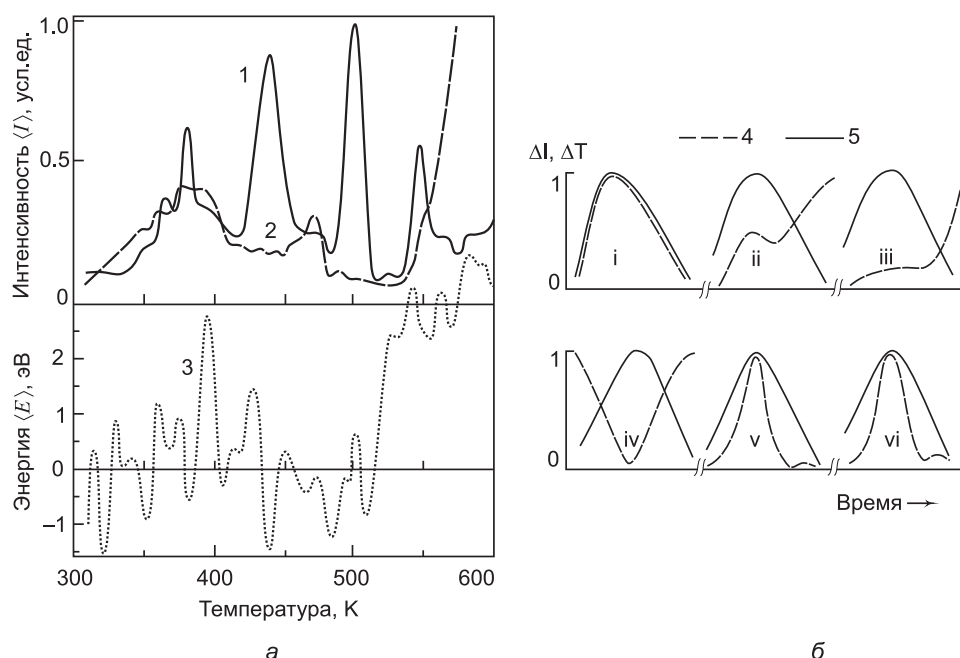


Рис. 8.5. Экспериментальные температурные (а) и временные (б) зависимости амплитуд осцилляций интенсивности  $\langle I \rangle$  (1, 2, 4), средней энергии активации  $\langle E \rangle$  (3), температуры (5), измеренные при регистрации экзоэлектронной эмиссии необлученного монокристалла BeO в режиме линейно-осциллирующего нагрева (1, 3) и охлаждения (2). Температуры стимуляции (K): i – 425, ii – 430, iii – 435, iv – 440, v – 390 и vi – 530 [627, 628]

Область температур 520–550 К является характерной для монокристаллического BeO. Так, например, здесь происходит резкое повышение средней энергии активации  $\langle E \rangle$  до 2.5–3.0 эВ как в необлученных кристаллах BeO (рис. 8.5), так и в кристаллах, облученных рентгеновским излучением или электронами [504]. Кинетика  $I(t)$  в необлученных кристаллах BeO мало отличается от больцмановской (рис. 8.5, б). Повышенные значения  $\langle E \rangle$  обусловлены аномальным откликом  $I(t)$  на изменение температуры. В свете результатов расчета, рис. 8.4, это можно трактовать, как действие ФПС, понижающей потенциальный барьер, при  $T_1 < T_F < T_0$ . Что касается природы ФПС, то ряд экспериментальных данных (например, [587, 630, 631]) не исключает возможного наличия в данной области особенностей в температурном поведении пироэлектрического поля BeO.

Терморелаксационные процессы, приводящие к экзоэмиссии электронов в необлученных кристаллах BeO являются типичными для данных кристаллов. Обусловленные ими пики ТСЭЭ (рис. 8.5) вы-

делены также для кристаллов BeO, облученных рентгеновским излучением или электронами, зачастую на фоне более интенсивных пиков ТСЭЭ, наведенных радиацией, что может быть причиной снижения воспроизводимости дозиметрической информации в области малых доз ионизирующих излучений.

#### 8.3. Особенности ТСЛ в области трансформации АЛЭ

В последние годы для ряда низкосимметричных широкозонных оксидных систем ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  [275, 632], BeO,  $\text{YAlO}_3$  [302],  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [633] и др.) надежно установлен факт сосуществования двух типов автолокализованных экситонов, имеющих широкие полосы собственной люминесценции в УФ- и ВУФ-областях спектра и претерпевающих термоактивированную трансформацию  $\text{АЛЭ}_1 \rightarrow \text{АЛЭ}_2$  в определенном температурном диапазоне. В области трансформации АЛЭ температурные зависимости квантового выхода имеют сложный вид: в одной из полос имеет место термическое тушение, а в другой – разгорание люминесценции. Это приводит к отклонению кинетики рекомбинационных процессов от регулярной и возникновению особенностей в термоактивационных спектрах центров захвата. Образование АЛЭ того или иного типа сопровождается различной релаксацией окружения, следовательно, процесс их термоактивированной трансформации может быть рассмотрен как особый случай флуктуационной перестройки структуры.

##### 8.3.1. Модельные представления о ФПС в области трансформации АЛЭ

Анализ влияния ветвления электронных возбуждений между конкурирующими каналами релаксации на экспериментальный спектр центров захвата проведем в рамках простых представлений: пренебрежения повторным захватом делокализованных носителей заряда; моттовским законом тушения люминесценции в одном канале и *анти-батного* разгорания – в другом. Интенсивность ТСЛ определяется соотношением:

$$I(T) = \gamma(T) n(T) \exp(-E/K_B T), \quad (8.20)$$

где  $\gamma(T)$  – коэффициент ветвления между каналами релаксации,  $n(T)$  – концентрация делокализующихся носителей заряда на актуальных центрах захвата,  $E$  – энергия активации.

Для регулярного (невозмущенного) термостимулированного процесса  $\gamma = \text{const}$  и не оказывает существенного влияния на энергетический спектр центров захвата. Ветвление электронных возбуждений между конкурирующими каналами релаксации ( $\gamma = \gamma(T)$ ) обуславливает специфический вклад в энергетический спектр центров захвата.

В случае термического тушения люминесценции, подчиняющегося закону Мотта, интенсивность стационарной люминесценции:

$$I(T) = I_0 [1 + B]^{-1}, \quad (8.21)$$

$$B = \omega \exp(-E_m/K_B T), \quad (8.22)$$

где  $I_0$  – интенсивность стационарной люминесценции при низких температурах, когда процессы термического тушения заморожены;  $\omega$  – безразмерный предэкспоненциальный множитель;  $E_m$  – энергия активации моттовского тушения. В предположении, что (8.21) отражает квантовый выход рекомбинационной люминесценции, интенсивность ТСЛ будет

$$I(T) = \gamma(T) n(T) [1 + B]^{-1} \exp(-E/K_B T). \quad (8.23)$$

Несложный анализ этого соотношения приводит к важным результатам. Так, условие максимума пика ТСЛ изменяется от (8.24) (регулярные процессы) до (8.25):

$$E - A = 0, \quad (8.24)$$

$$E - A = \gamma_1(T), \quad (8.25)$$

где  $A$  определяется выражением (8.18),  $\gamma_1$  – квантовый выход для коротковолновой полосы рекомбинационной люминесценции. Изменение условия максимума (8.24) до уравнения (8.25) обуславливает сдвиг максимума пика  $T_m$  в сторону более низких температур. В этом случае средняя энергия термической активации будет определяться соотношением

$$\langle E \rangle = E - \gamma_1(T). \quad (8.26)$$

При низких температурах ( $B = 0$ )  $\langle E \rangle \sim E$ , при высоких ( $B \gg 1$ )  $\langle E \rangle \simeq E - E_m$ . В промежуточной области температур величина  $\langle E \rangle$  плавно изменяется от  $E$  до  $E - E_m$ . Результаты численного моделирования фракционного термовысвечивания в условиях термического тушения люминесценции, рис. 8.6, иллюстрируют данный вывод.

Второй канал релаксации электронных возбуждений в данной области температур будет испытывать разгорание люминесценции. Примем, что в регулярных условиях относительные вклады (доли) первого и второго каналов в общем рекомбинационном процессе будут  $\alpha$  и

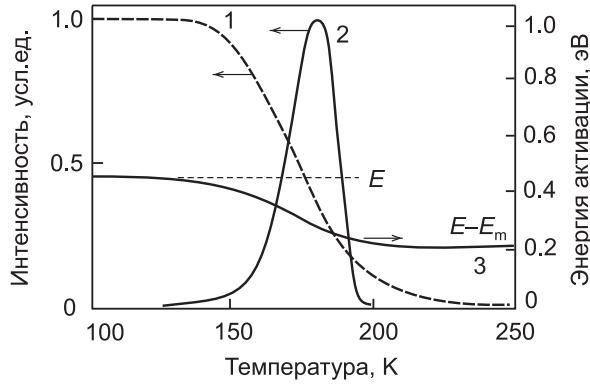


Рис. 8.6. Расчетные температурные зависимости интенсивности стационарной люминесценции в условиях температурного тушения (1), ТСЛ (2), средней энергии активации  $\langle E \rangle$  (3), определяемой методом фракционного термовысвечивания [634]

$(1 - \alpha)$ , соответственно. Обозначим  $\beta$  – доля электронных возбуждений, испытывающих ветвление из первого канала во второй в результате флуктуационного процесса, где  $0 < \alpha, \beta < 1$ . Тогда легко увидеть, что интенсивность люминесценции во втором канале

$$I(T) = I_0 (1 + a/(1 + B)), \quad (8.27)$$

$$a = \beta(1 - \alpha)/\alpha. \quad (8.28)$$

При  $\beta \gg \alpha$  величина  $a$  может принимать значения, существенно превышающие единицу. Это соответствует относительно малой исходной интенсивности люминесценции в первом канале и значительной степени перераспределения электронных возбуждений из первого канала во второй. Условия максимума пика ТСЛ при этом приобретает вид:

$$E - A = \gamma_2(T), \quad (8.29)$$

$$\gamma_2(T) = - \left( \frac{B}{1 + B} \right) \frac{E}{1 + (1 + B)/a}. \quad (8.30)$$

Знак «минус» в правой части (8.29) указывает на сдвиг  $T_m$  в сторону более высоких температур по сравнению с невозмущенным процессом. Средняя энергия активации будет определяться соотношением

$$\langle E \rangle \sim E + \gamma_2(T). \quad (8.31)$$

В области высоких и низких температур величина  $\gamma_2(T) \rightarrow 0$  и не дает заметного вклада в (8.31). Однако в промежуточной области температур  $\langle E \rangle$  получает положительную добавку, величина которой зависит от параметров  $a, E_m, \omega, T$ .

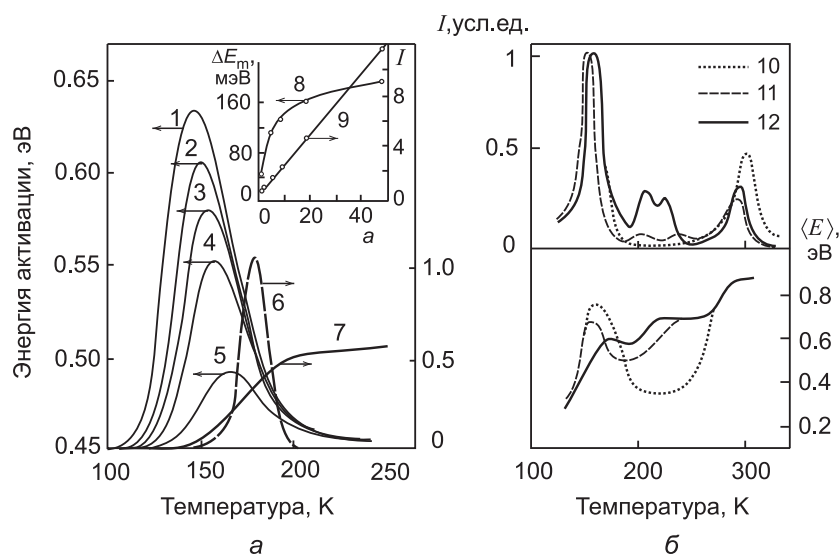


Рис. 8.7. На диаграмме а): расчетные температурные зависимости средней энергии активации  $\langle E \rangle$  (1–5) для различных значений параметра  $a$ : 1 – 50, 2 – 20, 3 – 10, 4 – 5, 5 – 1; 6 – ТСЛ;  $\Delta\gamma_2 = \gamma_2(T) - \gamma_2(T = 77 \text{ К})$  (7); изменения энергии активации  $\Delta E_m = \Delta E_2(T_m)$  (8) и интенсивности пика ТСЛ (9), происходящие в температурной области флуктуационной перестройки структуры при изменении параметра  $a$ . На диаграмме б): экспериментальные зависимости  $\langle E \rangle$  и  $\langle I \rangle$ , измеренные методом ФТВ для кристаллов BeO с содержанием актуальных дефектов, усл. ед.: 50 (10), 100 (11), 230 (12) [635]

Результаты численного моделирования термостимулированного процесса (8.30) в условиях линейно-осциллирующего изменения температуры, рис. 8.7, показывают, что при изменении параметра  $a$  от 1 до 50 надтермический прирост  $\langle E \rangle$  изменяется от 0.04 до 0.18 эВ [634].

Из (8.30) также следует, что верхний предел надтермической добавки определяется значением  $E_m$ . Интенсивность ТСЛ в максимуме при этом изменяется более, чем в 20 раз, рис. 8.7. Кроме того, имеет место почти линейная зависимость интенсивности пика ТСЛ  $I_m$  от параметра  $a$ , что возможно является следствием крайне слабой зависимости температурного положения пика  $T_m$  от параметра  $a$ .

Кинетика  $I(t)$  во время температурных осцилляций по фазе совпадает с больцмановской. Результаты численного моделирования показывают, что во всех случаях особенности в зависимости  $\langle E \rangle$  обусловлены надтермическими добавками в условиях термического тушения и разгорания люминесценции при перераспределении электронных возбуждений между конкурирующими каналами релаксации.



## 8.3.2. Проявление ФПС в области низких температур

Развитые выше модельные представления о влиянии флуктуационного разупорядочения решетки ВеО на процессы релаксации электронных возбуждений позволяют с единых позиций объяснить многие экспериментальные результаты, которые не укладываются в рамки традиционных представлений. Рассмотрим только несколько экспериментальных результатов, которые на основании данной модели можно трактовать как экспериментальные свидетельства влияния флуктуационного разупорядочения на процессы релаксации электронных возбуждений в температурной области трансформации автолокализованных экситонов.

На рис. 8.7, б представлены кривые ТСЛ, измеренные при линейно-осциллирующем нагреве,  $\langle I \rangle$  и температурные зависимости средней энергии термической активации  $\langle E \rangle$  для номинально-чистых и легированных примесями В и Аl кристаллов оксида бериллия. В области 77–300 К кривая ТСЛ представлена двумя основными пиками: пик ТСЛ при 290 К с энергией активации 0.87 эВ является типичным для ВеО и обусловлен примесными дефектами. Другой пик ТСЛ при 155 К также является типичным для ВеО, его температурное положение слабо зависит от примесного состава образца, но интенсивность повышается с ростом степени «чистоты» кристалла и достигает максимального значения в нелегированных образцах. До настоящего времени не удалось связать его с какой-либо примесью. Характерной чертой приведенных зависимостей является наличие особенностей в температурной области 150–180 К. Средняя энергия активации в этой области температур (рис. 8.7, б) имеет повышенное значение, причем наблюдается тенденция ее возрастания в ряду кристаллов ВеО:В—ВеО:Аl—ВеО (рис. 8.7, б). Выше 250 К температурный ход  $\langle E \rangle$  приобретает регулярный характер.

Для оксида бериллия основными полосами фотолюминесценции являются полосы при 6.7 и 4.9 эВ: первая из них в области 150–180 К испытывает термическое тушение (рис. 4.8), люминесценция во второй полосе при этом разгорается. В данной температурной области происходит термостимулированная трансформация АЛЭ<sub>1</sub> → АЛЭ<sub>2</sub>. На рис. 8.8 показаны температурные зависимости стационарной рентгенолюминесценции, измеренные в этой же области температур для кристаллов ВеО с различным содержанием актуальных дефектов. В предыдущих главах было показано, что гетеровалентные примеси в ВеО не создают дополнительных активаторных полос люминесценции. Их роль двояка: с одной стороны, они обуславливают дополнительные каналы безызлучательной релаксации электронных возбуждений, что

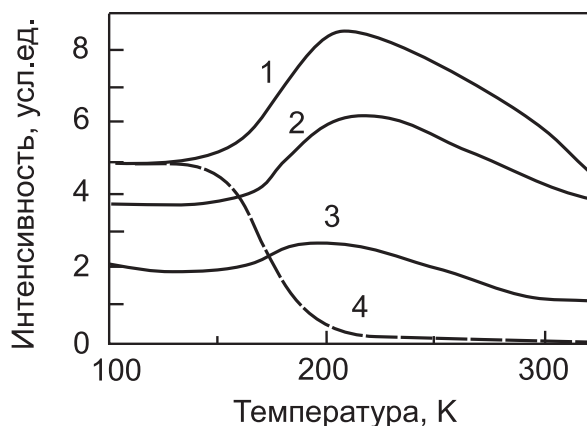


Рис. 8.8. Температурные зависимости интенсивности стационарной люминесценции при 4.9 (1–3) и 6.7 эВ (4), измеренные для кристаллов BeO с содержанием актуальных дефектов (усл. ед.): 50 (1, 4), 100 (2) и 230 (3) [44]

приводит к снижению интенсивности собственной люминесценции; с другой стороны, обуславливают центры захвата для электронов и дырок, которые могут давать вклад в рекомбинационную сборку АЛЭ<sub>2</sub>. Поэтому с ростом степени чистоты BeO интенсивность стационарной люминесценции возрастает (рис. 8.8), тогда как ТСЛ возрастает обычно с ростом концентрации соответствующей (актуальной) примеси.

Ранее уже обсуждался спектральный состав ТСЛ (рекомбинационная люминесценция) кристаллов BeO:Zn и BeO:Mg (рис. 7.5). Кристаллы BeO, не содержащие изовалентных примесей, например, номинально-чистые и легированных гетеровалентными примесями, имеют другой спектральный состав ТСЛ, который представлен основной широкой полосой люминесценции при 4.9 эВ, совпадающей с УФ-полосой собственной люминесценции BeO. Ниже 250 К в спектре ТСЛ наблюдается также более слабая полоса при 6.7 эВ. На рис. 8.8 представлены температурные зависимости стационарной люминесценции оксида бериллия в полосах собственной люминесценции 4.9 и 6.7 эВ. В области 150–180 К полоса 6.7 эВ испытывает мотовское тушение с энергией активации 0.24 эВ, а люминесценция в полосе при 4.9 эВ разгорается по *антибатному* закону. Интенсивность и амплитуда разгорания УФ-люминесценции возрастают с ростом степени *относительной чистоты* кристалла BeO.

Для пика ТСЛ при 155 К в BeO характерна иная тенденция: его интенсивность возрастает при понижении концентрации гетеровалентных примесей, симбатно с ростом квантового выхода собственной УФ-люминесценции BeO. До настоящего времени не удалось проследить

связь пика ТСЛ при 155 К в ВеО с тем или иным типом собственных или примесных дефектов. Поскольку его температурное положение попадает на область трансформации АЛЭ, а в спектре ТСЛ присутствуют полосы 4.9 и 6.7 эВ, то в свете результатов расчета, проведенного в настоящей работе, особенности в энергетическом спектре центров захвата в области 155–180 К могут быть объяснены одним лишь фактом трансформации  $АЛЭ_1 \rightarrow АЛЭ_2$ .

Таким образом, особенности термостимулированной люминесценции ВеО в области 150–180 К представляют собой результат проявления фундаментального свойства ВеО: трансформации автолокализованных экситонов, обусловленной флуктуационной перестройкой структуры. В таком случае подобные особенности ТСЛ следует ожидать и в других широкозонных оксидах, где обнаружена трансформация АЛЭ. Из анализа литературных данных можно заключить, что в  $Al_2O_3$  в области трансформации АЛЭ имеет место пик ТСЛ, интерпретированный в [321] как приобретение подвижности автолокализованной дыркой, для которого проявляются все особенности, характерные для пика ТСЛ при 155 К в ВеО. В [321] возрастание величины  $\langle E \rangle$  в области трансформации АЛЭ приписано влиянию неконтролируемых примесей. В свете настоящей работы становится понятным механизм такого влияния. Более того, опираясь на развитые представления о ФПС, становится возможным уверенно идентифицировать проявления ФПС в термостимулированных релаксационных процессах на самых ранних этапах, а не только в области ее максимума.

В качестве примера рассмотрим влияние ФПС на низкотемпературную ТСЛ оксида бериллия. На рис. 8.9 показаны кривые низкотемпературной ТСЛ различных образцов оксида бериллия, измеренные в спектрально-интегральном режиме после рентгеновского облучения при  $T_0 = 6$  К. В температурном диапазоне 6–200 К во всех рассмотренных образцах ВеО (рис. 8.9) доминирует основной низкотемпературный пик ТСЛ при 85 К.

Определения термоактивационных параметров в данном температурном диапазоне затруднено, поскольку метод фракционного термовысвечивания не может быть применен по техническим причинам. Измерение параметров формы наблюдаемого пика ТСЛ ( $T_m$  – положение максимума,  $\omega$  – FWHM и  $\delta$  – высокотемпературная полуширина на полувысоте) позволяет оценить параметр асимметрии  $\mu_g = \delta/\omega$  для пика ТСЛ. В предположении элементарности пика ТСЛ параметр  $\mu_g$  позволяет определить порядок кинетики рекомбинационного процесса [526]. Для всех исследованных образцов в наших измерениях было получено значение  $\mu_g \approx 0.42$ , что соответствует кинетике первого порядка. Для случая кинетики первого порядка энергия активации ( $E$ )

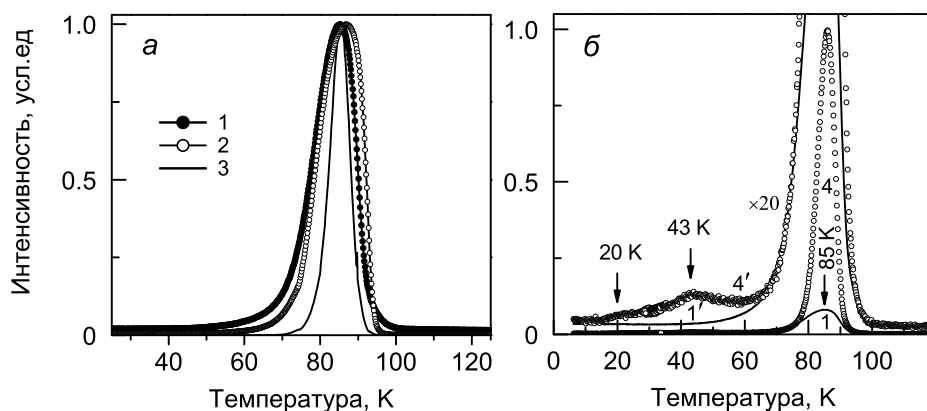


Рис. 8.9. Кривые ТСЛ оксида бериллия, измеренные в спектрально-интегральном режиме (1.2–6.2 эВ,) при линейном нагреве со скоростью 0.1 К/с после рентгеновского облучения при  $T_0 = 6$  К. Образцы BeO: монокристаллы (исходный нелегированный (1, 1'), аддитивно-окрашенный в парах бериллия (2), легированный (0.05 ат.%) примесью цинка (4, 4') и горячепрессованная керамика (3). Кривые (1') и (4') на диаграмме б) соответствуют кривым (1) и (4), показанным в увеличенном ( $\times 20$  по Y) масштабе [471, 524, 525]

определяется следующим простым соотношением [526, 527]:

$$E = 2.52 K_B T_m^2 / \omega - 2 K_B T_m. \quad (8.32)$$

Рассчитанные по экспериментальным данным параметры пика ТСЛ при 85 К в нелегированных образцах BeO приведены в табл. 8.2.

Таблица 8.2  
Параметры пика ТСЛ при 85 К  
в различных образцах BeO

BeO	$T_m$ , К	$\omega$ , К	$E$ , эВ
1	85.2	12.8	0.108
2	86.7	13.8	0.103
3	85.5	6.1	0.240
4	85.6	7.3	0.203

Примечание. Номера образцов BeO (1–4) соответствуют таковым на рис. 8.9;  $E$  – энергия активации, определенная по формуле (8.32).

(легированный), амплитуда пика возросла более, чем а порядок величины (рис. 8.9). Поэтому терморелаксационный процесс в области пика ТСЛ при 85 К в различных образцах оксида бериллия интерпре-

Из анализа табл. 8.2 следует, что термоактивационные параметры первых двух монокристаллических образцов (исходный и аддитивно-окрашенный) мало отличаются. Третий образец (керамика) демонстрирует не только уменьшение ширины пика вдвое (с 13 до 6 К), но и повышенную (на несколько порядков величины) интенсивность пика. Параметры четвертого образца (монокристалл BeO:Zn) близки к таковым для третьего: ширина пика уменьшилась с 12.8 (исходный) до 7.3 К

тируется в рамках модели флуктуационной перестройки структуры, которая понижает потенциальный барьер, поскольку все характерные изменения термоактивационных параметров пика ТСЛ при 85 К укладываются в рамки развиваемой модели ФПС.

Дополнительным подтверждением правильности такой интерпретации являются ранние наблюдения спонтанных термостимулированных сцинтилляций в широкой температурной области, охватывающей пик ТСЛ при 85 К. В ранних работах [97, 460, 566] было установлено, что спонтанные термостимулированные сцинтилляции наблюдаются в монокристаллах BeO, не подвергавшихся радиационному воздействию. Поэтому авторы работ [97, 460, 566] связывают появление спонтанных сцинтилляций с генерированием некомпенсированного пироэлектрического поля при нагреве полярного кристалла в вакууме и последующим электрическим разрядом через поверхностный слой адсорбированных молекул остаточной атмосферы, т. е. исключительно с газоразрядным механизмом пироэлектрической люминесценции в полярных кристаллах. Обнаруженные в наших низкотемпературных исследованиях [524, 525] характерные изменения параметров формы пика ТСЛ в монокристаллах и керамических образцах BeO (рис. 8.9) убедительно свидетельствуют о том, что пик ТСЛ при 85 К в BeO находится в температурной области возмущающего воздействия флуктуационного процесса в решетке BeO.

Образцы мелкозеренной горячепрессованной керамики BeO ранее исследовали методом фракционного термовысвечивания в сравнительно высокотемпературной области (300–700 К). Характерное аномальное температурное поведение средней энергии активации в области 550–650 К в работе [471] было истолковано в терминах флуктуационной перестройки структуры, повышающей потенциальный барьер. Относительно физической природы высокотемпературного флуктуационного разупорядочения в керамике BeO в работе [471] было высказано обоснованное предположение о флуктуационной перестройке в системе различных диполей, образованных собственными либо примесными дефектами керамических образцов BeO.

Особо подчеркнем, что полученные экспериментальные свидетельства протекания ФПС в области основного низкотемпературного пика ТСЛ BeO имеют три отличительных признака в сравнении с ранее известными данными по ФПС в области более высоких температур. Во-первых, ФПС в области пика ТСЛ при 85 К проявляется во всех исследованных разновидностях образцов BeO: неориентированные монокристаллы (исходные нелегированные, аддитивно-окрашенные в парах бериллия, легированные примесными ионами) и керамические образцы. Во-вторых, экспериментальные данные указывают на возмуща-

ющее воздействие флуктуационной перестройки структуры, понижающей потенциальный барьер центров захвата. В третьих, было впервые обнаружено исключительно сильное влияние изовалентной примеси цинка на усиление проявления ФПС в низкотемпературных терморелаксационных процессах [471]. Последний факт можно истолковать в пользу предположения, что легирование кристалла BeO изовалентными примесями способствует усилению флуктуационного разупорядочения решетки BeO.

В связи с этим следует отметить еще один интересный экспериментальный факт, а именно, малоинтенсивные пики ТСЛ при 20 и 43 K (рис. 8.9) характерны для кристаллов BeO с различными дефектами, например, BeO:Zn [471] или BeO с различными примесными и собственными дефектами [97, 460, 566], в отожженных нелегированных кристаллах BeO эти пики обычно не наблюдаются. Их следует связать с формированием структурных дефектов решетки BeO, происходящим в результате статического разупорядочения решетки. Однако более детальное исследование природы пиков ТСЛ при 20 и 43 K в кристаллах BeO никем не проводилось.

## Заключение

Рассмотрение последствий радиационных воздействий на базовые элементы современной микроэлектроники (МОП-структуры и биполярные транзисторы) свидетельствует, что их радиационная стойкость определяется различными радиационными и пострadiационными процессами, протекающими как в полупроводнике (например, Si), так и в изолирующем оксидном диэлектрике (например, SiO<sub>2</sub>), входящем в состав микроэлектронного компонента. Проблема повышения радиационной стойкости микроэлектронных компонентов является комплексной и затрагивает оба класса материалов (полупроводник и оксид), поэтому существуют многочисленные публикации, обсуждающие результаты исследований радиационно-стимулированных процессов в полупроводнике Si и диэлектрике SiO<sub>2</sub>.

В качестве одного из возможных направлений повышения радиационной стойкости микроэлектронных компонентов называется переход от кремниевого изолятора к подходящему бинарному оксиду с повышенной радиационной стойкостью. В русле этой идеи можно обсуждать достоинства и недостатки известной радиационно-стойкой технологии «кремний-на-сапфире».

Предложенный почти полвека назад способ повышения радиационной стойкости микроэлектронных компонентов путем использования легкой радиационно-стойкой BeO-керамики до сих пор не получил должного развития в том числе из-за недостаточной изученности оксида бериллия в фундаментальном плане. Представленный в гл. 2–8 краткий обзор результатов многолетних исследований кристаллов оксида бериллия был призван заполнить, в некоторой степени, информационный пробел в этом вопросе. На основании результатов этого обзора можно сделать следующие выводы.

Разработка к началу 80-х гг. прошлого века отечественной ростовой технологии позволила В. А. Маслову синтезировать объемные монокристаллы оксида бериллия оптического качества, что создало предпосылки для детального исследования их электронных и оптических свойств, люминесценции и радиационного дефектообразования.

В гл. 2 обобщены и обсуждаются многочисленные данные по первичным физико-химическим свойствам BeO, технологии синтеза монокристаллов, а также изучению реальной структуры и качества выращенных кристаллов. Представлены данные по динамике решетки оксида бериллия, полученные структурно-чувствительными ( $C_p$ , ли-

нейный и объемный коэффициенты термического расширения) и оптическими методами (ИК и КР-спектроскопия), а также расчетными методами.

В гл. 3 подытожены данные по изучению электронной энергетической структуры, полученные как расчетными методами квантовой химии, так и различными экспериментальными методами. Обсуждаются результаты изучения элементарных электронных возбуждений с применением методов люминесцентной и оптической спектроскопии, а также спектры оптических констант.

Гл. 4 посвящена обсуждению результатов, положенных в основу выдвинутой концепции сосуществования в BeO двух типов автолокализованных экситонов. Приведены данные по исследованию короткоживущего оптического поглощения с наносекундным временным разрешением, спектроскопии околопримесных экситонов. Обсуждаются особенности автолокализации экситонов в оксидах.

В гл. 5 обобщены известные данные по точечным дефектам, полученные экспериментальными методами (ЭПР, ДЭЯР).

Гл. 6 посвящена обсуждению известных данных по оптическим переходам и люминесценции точечных дефектов, полученных как экспериментальными методами (оптическая и люминесцентная спектроскопия), так и расчетными методами квантовой химии.

В гл. 7 подытожены известные данные по накоплению дефектов при радиационных воздействиях фотонного и корпускулярных излучений, их термическому отжигу и трансформация. Приведены результаты квантово-химических расчетов энергии дефектообразования.

В гл. 8 обсуждаются результаты изучения термофлуктуационного разупорядочения решетки BeO, кооперативные явления, спонтанная эмиссия электронов и фотонов, модель флуктуационной перестройки структуры и особенности термостимулированных процессов в температурной области, где происходит трансформация автолокализованных экситонов.

В целом объем экспериментальных и расчетных данных, приведенный в гл. 2–8, позволяет говорить, что для оксида бериллия в настоящее время достигнут достаточно высокий уровень изученности технологии синтеза, электронных и оптических свойств, люминесценции и радиационного дефектообразования. Этот уровень изученности создает научные предпосылки для практического применения данного уникального диэлектрического материала в самых разнообразных областях науки и техники, включая его потенциальное применение в области конструирования микроэлектронных компонентов с повышенной стойкостью к радиационным воздействиям.



## Список библиографических ссылок

1. Beryllium oxide: proceedings of the first International Conference on Beryllium Oxide, Sydney, Australia, October 21–25, 1963 / Eds. R. Smith, J. P. Howe. — Amsterdam : North-Holland, 1964. — 498 p.
2. Беляев Р. А. Окись бериллия. — М. : Атомиздат, 1980. — 224 с.
3. Кийко В. С., Макурин Ю. Н., Ивановский А. Л. Керамика на основе оксида бериллия: физико-химические свойства и применения. — Екатеринбург : УрО РАН, 2006. — 441 с.
4. Сорокин П. Б., Федоров А. С., Чернозатонский Л. А. Структура и свойства нанотрубок BeO // Физика твердого тела. — 2006. — Т. 48, № 2. — С. 373–376.
5. Моделирование свойств, электронной структуры ряда углеродных и неуглеродных нанокластеров и их взаимодействия с легкими элементами / А. С. Федоров, П. Б. Сорокин, П. В. Аврамов, С. Г. Овчинников. — Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2006. — CD. — Загл. с этикетки диска.
6. Федоров А. С. Моделирование свойств фуллеренов и нанотрубок. — Саарбрюккен : LAP Lambert Academic Publishing, 2011. — 240 с.
7. Fleischner P. L. Beryllia ceramics in microelectronic application // Solid St. Technol. — 1977. — V. 20, № 1. — P. 25–30.
8. Flip-chip BeO technology applied to GaAs active aperture radars / P. Wallace, A. Wohler, A. A. Immorlica Jr., D. Buck // Microwave J. — 1982. — V. 25, № 11. — P. 109–113.
9. High power individually addressable monolithic array of constricted double heterojunction large optical cavity lasers / D. Botez, J. C. Connolly, D. B. Gilbert [et al.] // Appl. Phys. Lett. — 1982. — V. 41, № 11. — P. 1040–1042.
10. Film growth of BeO using R-ICB technique and applications electronic thin film devices / K. Matsubara, I. Yamada, H. Takaoka, T. Takagi // Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1. — 1982. — V. 21, № 21. — P. 403–408.
11. 100 Watt push-pull RF transistor // Microwave J. — 1985. — V. 28, № 8. — P. 157.
12. Stefanides E. J. Beryllia does it best in traveling wave tubes // Dea. News. — 1987. — V. 43, № 22. — P. 246–247.
13. Мушкаренко Ю. Н. Высокотемпературные материалы в электронике СВЧ // Обзоры по электронной технике. — Т. 4 (1349). — М. : ЦНИИ «Электроника», 1988. — 40 с.
14. Bernstein P., Roze D., Herpin S. YBCO films on polycrystalline BeO substrates with  $T_c > 77$  K // Physica C. Pt. 1. — 1989. — V. 182–184. — P. 611–612.
15. Nada N., Yamashita T. Substance luminescente pour dosimetre de radiations du type thermoluminescent. — Belgia Patent № 711700, MKU CO9K. — 1968.

16. Gammage R. B., Thorngate J. H., Christian D. J. Method of improving BeO as a thermoluminescent detector. — Patent USA № 4224519, class 250/337 (G 01 T 1/11). — 1980.
17. Vij D. R., Singh N. Thermoluminescence dosimetric properties of beryllium oxide // J. Mater. Sci. — 1997. — V. 32, № 11. — P. 2791–2796.
18. Regulla D. F., Drexler G., Boros L. Low-Z activated beryllia oxide as a high sensitive radiation detector in TSEE dosimetry // Riso. Rept. — 1971. — V. 249, № 2. — P. 601–610.
19. Attix F. H. A current look at TLD in personnel monitoring // Health Phys. — 1972. — V. 22, № 3. — P. 287–291.
20. Yamashita T., Yasuno Y., Ikeda M. Beryllium oxide doped with lithium or sodium for thermoluminescence dosimetry // Health Phys. — 1974. — V. 27. — P. 201–206.
21. Ribbing C. G. Beryllium oxide: a frost-preventing insulator // Optics Letters. — 1990. — V. 15, № 16. — P. 882–884.
22. Job P. K., Srinivasan M., Nargundkar V. R. Analysis of the BeO-reflected uranium 233 nitrate solution subcritical multiplication experiments conducted at Purnima laboratories // Nucl. Technol. — 1980. — V. 51, № 1. — P. 87–96.
23. Михайлин В. В., Чернов С. П., Шепелев А. В. Экспериментальное исследование сред для ВУФ-лазеров с накачкой мощным рентгеновским синхротронным излучением // Квантовая электроника. — 1978. — Т. 5, № 8. — С. 1759–1766.
24. Küster H., Ebert J. Pyroelectric measurement of absorption in oxide layers and correlation to damage threshold // Laser Induced Damage in Optical Materials. — V. 568. — US Dep. commer. Nat. Bur. Stand. Spec. Publ., 1980. — P. 269–278.
25. Об использовании BeO в лазерах среднего ИК диапазона / А. Е. Белянко, В. А. Васильев, В. И. Кононов [и др.] // Квантовая электроника. — 1985. — Т. 12, № 11. — С. 2350–2353.
26. Повышение отражательной способности оксида бериллия в среднем ИК диапазоне / А. Е. Белянко, Ю. А. Быковский, А. И. Карапузилов [и др.] // Квантовая электроника. — 1989. — Т. 16, № 1. — С. 159–161.
27. Маслов В. А. Исследование условий выращивания и свойств кристаллов оксида бериллия : дис. ... канд. техн. наук. — Свердловск : УПИ, 1981. — 167 с.
28. Мазуренко В. Г. Динамика решетки и аномальные физические свойства оксида бериллия : дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Свердловск : УПИ, 1981. — 118 с.
29. Викторов Л. В. Исследование кинетики радиолюминесценции и сцинтилляций оксидных кристаллов : дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Свердловск : УПИ, 1982. — 246 с.
30. Гиниятулин К. Н. Рекомбинационные процессы и парамагнитные центры в оксиде бериллия : дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Свердловск : УПИ, 1983. — 186 с.
31. Горбунов С. В. Центры окраски в кристаллах оксида бериллия : дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Свердловск : УПИ, 1986. — 209 с.
32. Огородников И. Н. Термоактивационные рекомбинационные процессы и люминесценция в кристаллах оксида бериллия : дис. ...

- канд. физ.-мат. наук. — Свердловск : УПИ, 1988. — 184 с.
33. Иванов В. Ю. Электронные возбуждения и люминесценция в кристаллах оксида бериллия : дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Свердловск : УПИ, 1989. — 178 с.
34. Анцыгин И. Н. Радиационные дефекты в кристаллах оксида бериллия : дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Свердловск : УГТУ-УПИ, 1990. — 127 с.
35. Кружалов А. В. Электронные возбуждения и дефекты в оксиде бериллия и сложных оксидных кристаллах : дис. ... д-р физ.-мат. наук. — Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 1992. — 48 с.
36. Пустоваров В. А. Электронные возбуждения и радиационные процессы в неорганических сцинтилляторах, индуцированные синхротронным излучением : дис. ... д-р физ.-мат. наук. — Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 1994. — 368 с.
37. Кудяков С. В. Автолокализованные электронные возбуждения в кристаллах оксида бериллия : дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 1997. — 130 с.
38. Баутин К. В. Релаксация электронных возбуждений в кристаллах оксида бериллия : дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 1999. — 133 с.
39. Коротаев А. В. Релаксация электронных возбуждений в бериллийсодержащих оксидах : дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2003. — 136 с.
40. Петренко М. Д. Исследование дозиметрических характеристик кристаллов и керамики оксида бериллия : дис. ... магистра. — Екатеринбург : УрФУ, 2017. — 70 с.
41. Кружалов А. В., Огородников И. Н., Шульгин Б. В. Структура и физико-химические свойства кристаллов оксида бериллия / Урал. политехн. ин-т. — Свердловск, 1989. — 45 с. — Деп. в ВИНТИ 12.12.89, № 7352-B89.
42. Огородников И. Н., Кружалов А. В., Шульгин Б. В. Динамика решетки и терморелаксационные процессы в оксиде бериллия / Урал. политехн. ин-т. — Свердловск, 1990. — 70 с. — Деп. в ВИНТИ 03.01.90, № 14-B90.
43. Кружалов А. В., Огородников И. Н., Шульгин Б. В. Собственные и примесные дефекты в оксиде бериллия / Урал. политехн. ин-т. — Свердловск, 1990. — 86 с. — Деп. в ВИНТИ 19.01.90, № 425-B90.
44. Огородников И. Н., Иванов В. Ю., Кружалов А. В. Точечные дефекты и излучательный распад низкоэнергетических электронных возбуждений в BeO // Физика твердого тела. — 1994. — Т. 36, № 11. — С. 3287–3298.
45. Ogorodnikov I. N., Ivanov V. Y., Kruzhalov A. V. Short-wavelength luminescence and thermostimulated processes in single crystals of BeO // Radiat. Meas. — 1995. — V. 24, № 4. — P. 417–421.
46. Кружалов А. В., Огородников И. Н., Кудяков С. В. Излучательная релаксация низкоэнергетических электронных возбуждений и точечные дефекты в оксиде бериллия // Изв. ВУЗов. Физика. — 1996. — Т. 39, № 11. — С. 76–93.
47. Ogorodnikov I. N., Kruzhalov A. V. Defect properties of beryllium oxide // Materials Sci. Forum. — Switzerland : Trans. Tech. Publications, 1997. V. 239–241. — P. 51–56.

48. Kruzhalov A. V., Shulgin B. V. Beryllium Oxide // Luminescence and Related Properties of II-VI Semiconductors. — Commack; NY : Nova Science Publisher, Inc., 1998. — P. 342–363.
49. Релаксация электронных возбуждений в оксиде бериллия: время-разрешенная ВУФ-спектроскопия / В. А. Пустоваров, В. Ю. Иванов, М. Кирм [и др.] // Физика твердого тела. — 2001. — Т. 43, № 7. — С. 1189–1195.
50. Ionizing Radiation Effects in MOS Devices and Circuits / Eds. T. P. Ma, P. V. Dressendorfer. — N.Y.; Chichestr; Brisbane; Toronto; Singapore : Wiley-Interscience Publication, 1989. — 608 p.
51. Messenger G. C., Ash M. S. The Effects of Radiation on Electronic Systems. — Van Nostrand Reinhold Company, Inc., 1992. — 951 p.
52. Воздействие ионизирующих излучений на материалы электронной техники / А. О. Матковский, Д. Ю. Сугак, С. Б. Убизский [и др.]. — Львов : Світ, 1994. — 212 с.
53. Вологдин Э. Н., Лысенко А. П. Радиационные эффекты в интегральных микросхемах и методы испытаний изделий полупроводниковой электроники на радиационную стойкость. — М. : МГИ электронной техники, 2002. — 46 с.
54. Makowski D. The Impact on Electronic Devices with the Special Consideration of Neutron and Gamma Radiation Monitoring : PhD Dissertation, Technical University of Lodz. — Lodz, Poland, 2006. — 151 p.
55. McLean F. B., Oldham T. R. Basics mechanisms of radiation effects in electronic materials and devices : Report : AD-A186 936 / Harry Diamond Laboratories. — Adelphi, MD, 1987. — 91 p.
56. Ratti L. Ionizing radiation effects in electronic devices and circuits. — 2013. — 128 p.
57. Srour J. R. Basic mechanisms of radiation effects on electronic materials, devices, and integrated circuits : Report : AD-A186 936 / Northrop Corporation. — Palos Verdes Peninsula, California, USA, 1982. — 98 p.
58. Wallden J. Radiation Induced Effects in Electronic Devices and Radiation Hardening By Design Techniques. — Linköping : Linköpings Universitet, 2014. — 67 p.
59. Barbottin G., Vapaille A. Instabilities in Silicon Device : New Insulators, Devices and Radiation Effects. — North-Holland, 1999. — 933 p.
60. Holmes-Siedle A., Adams L. Handbook of Radiation Effects. — 2nd ed. — Oxford : Oxford University Press, 2004. — 642 p.
61. Эланго М. А. Элементарные неупругие радиационные процессы. — М. : Наука, 1988. — 148 с.
62. Muller R. S., Kamins T. I. Device Electronics for Integrated Circuits. — 2nd ed. — NY : Wiley, 1986. — 524 p.
63. Oldham T. R., McGarrity J. M. Ionization of SiO<sub>2</sub> by heavy charged particles // IEEE Trans. Nucl. Sci. — 1981. — V. 28, № 6. — P. 3975–3980.
64. Comparative analysis of MIS capacitance structures with high-k dielectrics under gamma, <sup>16</sup>O and p radiation / C. P. Quinteros, L. Sambuco-Salomone, E. Redin [et al.] // IEEE Transactions On Nuclear Science. — 2012. — V. 59, № 4. — P. 767–772.

65. Radiation tolerant VLSI circuits in standard deep submicron CMOS technologies for the LHC experiments : Practical design aspects / G. Anelli, M. Campbell, M. Delmastro [et al.] // IEEE Trans. Nucl. Sci. — 1999. — V. 46, № 6. — P. 1690–1696.
66. Радиационные эффекты на поверхности  $\text{SiO}_2$ , индуцированные заряженными частицами высокой энергии / С. С. Касимова, Т. Тусев, М. Вахабов, Ш. К. Салимов // Узб. хим. журн. — 1990. — Т. 6. — С. 34–36.
67. Силинь А. Р., Трухин А. Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном  $\text{SiO}_2$ . — Рига : Зинатне, 1985. — 244 с.
68. O'Neill G. Hybrid circuit substrate review // Electron. Packag. and Prod. — 1980. — V. 29, № 9. — P. 57–66.
69. Химия бериллия / С. В. Блешинский, В. Ф. Абрамова, И. Г. Дружинин [и др.]. — Фрунзе : АН Кирг. ССР, 1955. — 201 с.
70. Aminoff G. Über beryllium oxid als mineral und dieses kristallstruktur // Zeit. Krist. — 1925. — V. 62, № 60. — P. 113–122.
71. Клементьева Л. В. О находке бромеллита в СССР // Докл. АН СССР. — 1969. — Т. 188, № 5. — С. 1134–1136.
72. Рид П. Д. Геммологический словарь. — Л. : Недра, 1986. — 287 с.
73. Austerman S. B. Growth of beryllia single crystals // J. Amer. Ceram. Soc. — 1963. — V. 46, № 6. — P. 6–10.
74. Выращивание монокристаллов оксида бериллия и их физико-химические свойства / В. А. Маслов, А. В. Кружалов, К. Н. Гиниятулин [и др.] // Химия твердого тела. — Свердловск : УПИ им. С. М. Кирова, 1980. — Т. 4. — С. 99–105.
75. Условия выращивания, строение и спектрально-люминесцентные свойства кристаллов  $\text{BeO}$  / В. А. Маслов, Г. М. Рылов, В. Г. Мазуренко [и др.] // Рост из расплавов и высокотемпературных растворов : Расширен. тез. докл. 6 Международн. конф. по росту кристаллов. — М. : ИК АН СССР, 1980. — Т. 3. — С. 268–269.
76. Smith D. K., Newkirk H. W., Kahn J. S. The crystal structure and polarity of beryllium oxide // J. Electrochem. Soc. — 1964. — V. 111, № 1. — P. 78–87.
77. Vieillard P. Une nouvelle echelle des rayons ioniques de Pauling // Acta Cryst. B. — 1987. — V. 43, № 6. — P. 513–517.
78. Zachariasen W. H. Die kristallstrukturen von beryllium oxid und beryllium sulfid // J. Phys. Chem. — 1926. — V. 119. — P. 201–213.
79. McKeehan L. W. The crystal structure of beryllium and of beryllium oxide // Proc. Nat. Acad. Sci., USA. — 1922. — V. 8, № 9. — P. 270–274.
80. Srivastava R. D. The dissociation energies of alkaline earth monooxides // High temp. Sci. Dimens. — 1976. — V. 8, № 3. — P. 225–232.
81. Bentle G. G. Elastic constant of single crystal  $\text{BeO}$  at room temperature // J. Amer. Ceram. Soc. — 1966. — V. 49, № 3. — P. 125–128.

82. Cline C. F., Dunegan H. L., Henderson G. W. Elastic constant of hexagonal BeO, ZnS and CdSe // J. Appl. Phys. — 1967. — V. 38, № 4. — P. 1944–1948.
83. Pryor A. W., Sabine T. M. Thermal vibrations in BeO // J. Nucl. Mater. — 1964. — V. 14. — P. 275–281.
84. Kelley K. K. Specific heats at low temperature of beryllium oxide and beryllium orthosilicate (Phenacite) // J. Amer. Chem. Soc. — 1936. — V. 61, № 5. — P. 1217–1218.
85. Будников П. П., Беляев Р. А. Окись бериллия и ее свойства // Журнал прикладной химии. — 1960. — Т. 33, № 9. — С. 1921–1940.
86. Austerman S. B., Berlincourt D. A., Krueger H. H. A. Polar properties of BeO single crystals // J. Appl. Phys. — 1963. — V. 34, № 2. — P. 339–341.
87. Cline C. F., Carlberg J., Newkirk H. W. Ionic conductivity in BeO // J. Amer. Ceram. Soc. — 1967. — V. 50, № 1. — P. T55–T56.
88. Уткин Ю. М. Механизм электропроводности окиси бериллия. — Препринт N3151. Ин-т Атомной энергетики, 1979. — 10 с.
89. Тепловое расширение оксида бериллия / А. В. Солодухин, А. В. Кружалов, В. Г. Мазуренко [и др.] // Физика твердого тела. — 1987. — V. 29, № 4. — С. 1254–1257.
90. Мотт Н., Герни Р. Электронные процессы в ионных кристаллах. — М. : Иностран. лит., 1950. — 320 с.
91. Newkirk H. W., Smith D. K., Kahn J. S. Synthetic bromellite. III. some optical properties // Am. Mineral. — 1966. — V. 51, № 1–2. — P. 141–151.
92. Roessler D. M., Walker W. C., Loh E. Electronic spectrum of crystalline beryllium oxide // J. Phys. Chem. Solids. — 1969. — V. 30, № 1. — P. 157–167.
93. Физические свойства / под. ред. Г. В. Самсонова. — М. : Металлургия, 1976. — Т. 1. — 599 с.
94. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. — М. : МГУ, 1960. — 358 с.
95. Li K. Y., Xue D. F. New development of concept of electronegativity // Chinese Science Bulletin. — 2009. — V. 54, № 2. — P. 328–334.
96. Лазарев В. Б., Соболев В. В., Шаплыгин И. С. Химические и физические свойства простых оксидов. — М. : Наука, 1983. — 239 с.
97. Сцинтилляционные свойства монокристаллов BeO / Б. В. Шульгин, А. В. Кружалов, И. Н. Огородников [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. — 1988. — Т. 49, № 2. — С. 286–291.
98. Maksymilian B. Beryllia ceramics thermal conductivity // J. Amer. Ceram. Soc. — 1963. — V. 46, № 3. — P. 27–34.
99. Влияние добавок на теплопроводность окиси бериллия / Р. А. Беляев, А. В. Смоля, Ю. В. Вавилов [и др.] // Огнеупоры. — 1975. — Т. 2. — С. 51–53.
100. Теплопроводность композиций на основе окиси бериллия при низких температурах / Р. А. Беляев, П. Л. Володин, Ю. В. Вавилов [и др.] // Инж. физич. журнал. — 1980. — Т. 39, № 6. — С. 980–985.
101. Ehman M. F., Medellin D., Johnson G. W. Chemical and mechanical preparation of BeO crystals surfaces // Metallography. — 1973. — V. 6, № 5. — P. 473–481.

102. Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. — М. : Высш. шк., 1982. — 528 с.
103. Henderson B., Garrison A. K. Hyperfine interaction of defects in insulators // *Advances in Physics*. — 1973. — V. 22, № 4. — P. 423–528.
104. A ferroelectric type of hysteresis loop observed in BeO / S. Sawada, S. Hirotzu, H. Iwamura, Y. Shiroishi // *J. Phys. Soc. Jpn.* — 1973. — V. 35, № 3. — P. 946.
105. Austerman S. B. Decrepitation of beryllium oxide at high temperature. — US AEC Rept NAA-SR-6428. — 1961.
106. Conway I. B., Hein R. A. BeO phase transformation // *Nucleonics*. — 1964. — V. 22, № 6. — P. 71.
107. Полубояринов Д. Н., Лукин Е. С. Исследование некоторых свойств керамики чистых окислов при высоких температурах // *Высокотемпературные материалы*. — М. : Металлургия, 1966. — С. 5–20.
108. Smith D. K., Cline C. F., Frechette V. D. A high temperature crystallographic phase inversion in BeO // *J. Nucl. Mater.* — 1962. — V. 6, № 2. — P. 265–270.
109. Austerman S. B. High temperature phase transformation in BeO : Thermal arrest measurement. — US AEC Rep. NAA-SR-7654. — 1963.
110. Smith D. K., Cline C. F., Austerman S. B. The crystal structure of  $\beta$ -beryllia // *Acta Crystallogr.* — 1965. — V. 18, № 3. — P. 393–397.
111. Рубцов Н. А., Емельянов А. А. Исследования оптических свойств окиси бериллия в области температур плавления // *Изв. СО АН СССР, сер. техн. наук.* — 1979. — Т. 13, № 3. — С. 68–72.
112. West A. R., Bruce R. G. Tetragonal-packed crystal structures // *Acta Cryst. B*. — 1982. — V. 38, № 7. — P. 1891–1896.
113. Муратов Ф. Ш. О кубической модификации BeO // *Журн. неорганической химии*. — 1964. — Т. 9, № 3. — С. 765–766.
114. Smith D. K., Cline C. F., Austerman S. B. The crystal growth of beta beryllia // *J. Nucl. Mater.* — 1964. — V. 14, № 3. — P. 237–238.
115. Шабловский Я. О. Термодинамические закономерности полиморфизма оксида бериллия // *Журнал физической химии*. — 2010. — Т. 84, № 12. — С. 2211–2216.
116. Thoma R. Experimental attempts to stabilise a cubic form of BeO. — US AEC Rep. ORNL-TM-94. — 1961.
117. Cowley J. M. Irradiated effects in beryllia and zinc oxide // *Acta Cryst.* — 1966. — V. 21, № 2. — P. 192–196.
118. Wilks R. S. Neutron-induced damage in BeO,  $Al_2O_3$  and MgO. A review. // *J. Nucl. Mater.* — 1968. — V. 26, № 2. — P. 137–173.
119. Гуфан Ю. М., Терновский И. В. Полиморфизм BeO как новый тип реконструктивного перехода // *Физика твердого тела*. — 1993. — Т. 35, № 9. — С. 2352–2364.
120. Pouling L. The Nature of the chemical bond. — Ithaka, NY : Cornell University press, 1960. — 21 p.
121. Jeffrey G. A., Parry G. S., Mozzi R. L. Study of the wurtzite-type compounds. I. Structures of

- aluminium nitride and berillium oxide // J. Chem. Phys. — 1956. — V. 25, № 5. — P. 1024–1031.
122. Phillips J. C. Covalent bonding in crystals, molecules and polymers. — Chicago : University of Chicago press, 1969. — 160 p.
123. Sholl C. A., Walter J. A. Covalent and ionic models for the electric field gradient in BeO // J. Phys. C. — 1969. — V. 2, № 2. — P. 2301–2309.
124. Ionicity scole and piezoelectricity of crystals with zincblende and wurtzite type structure / M. Mitiko, M. Huromu, Y. Shiro, I. Kazuoki // J. Phys. Chem. Solids. — 1981. — V. 42, № 10. — P. 931–936.
125. Mitiko M., Murata H., Shiro Y. Lattice dinamics of wurtzite type cristals // J. Phys. Chem. Solids. — 1977. — V. 38, № 9. — P. 1071–1074.
126. Loh E. Optical phonons in BeO crystals // Phys. Rev. — 1968. — V. 166, № 3. — P. 673–678.
127. Born M., Huang K. Dinamical theory of crystall lattices. Chap. 5. — Oxford : Clarendona Press, 1954. — 314 p.
128. van Vechten J. A. Quantum dielectric theory of electronegativity in covalent systems: II. Ionisation potentials and interbond transitions energies // Phys. Rev. — 1969. — V. 187, № 3. — P. 1007–1024.
129. Новик В. К., Гаврилова Н. Д., Фельдман Н. Б. Пироэлектрические преобразователи. — М. : Сов. радио, 1979. — 177 с.
130. Кофстад П. Отклонения от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. — М. : Мир, 1975. — 398 с.
131. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. — М. : Недра, 1976. — 344 с.
132. Phonon dispertion relations of beryllium oxide / G. L. Ostheller, R. E. Schmunk, R. M. Brugger, R. J. Kearney // Neutron Inelastic Scattering. — V. 1. — Vienna : IAEA, 1968. — P. 315–324.
133. Мазуренко В. Г., Кружалов А. В., Шульгин Б. В. Динамика решетки оксида бериллия // Точечные дефекты и люминесценция в кристаллах окислов : сб. научн. тр. — Рига : Латв. ГУ им. П. Стучки, 1981. — С. 47–58.
134. Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. — М. : Мир, 1978. — 65 с.
135. Мазуренко В. Г., Кружалов А. В., Шульгин Б. В. Динамика решетки BeO / Урал. политехн. ин-т. — Свердловск, 1980. — 14 с. — Деп. в ВИНТИ 01.12.80, № 209-Д80.
136. Mair S. L., Barnea Z. Anharmonic thermal vibration in wurtzite structures // Acta Cryst. A. — 1975. — V. 31, № 1. — P. 201–207.
137. Chynoweth A. G. Dynamic method for measuring the pyroelectric effect with special reference to barium titanate // J. Appl. Phys. — 1956. — V. 27, № 1. — P. 78–84.
138. Низкотемпературное поведение пироэлектрического коэффициента / Н. Д. Гаврилова, Е. Г. Максимов, В. К. Новик, С. Н. Дрождин // Физика твердого тела. — 1985. — Т. 27, № 9. — С. 2597–2609.
139. О законе температурного изменения пироэлектрического коэффициента полярных диэлектриков / В. К. Новик, Б. Г. Бочков, Н. Д. Гаврилова, С. Н. Дрождин // Письма в ЖТФ. — 1982. — Т. 8, № 6. — С. 988–992.



140. Пироэлектрические свойства цинкита в интервале температур 4.2–300 К / В. К. Новик, И. В. Кобяков, С. Н. Дрождин [и др.] // Письма в ЖТФ. — 1975. — Т. 1, № 7. — С. 344–349.
141. Поведение полярных кристаллов при низких температурах / С. Н. Дрождин, В. К. Новик, Н. Д. Гаврилова [и др.] // Изв. АН СССР, сер. физич. — 1975. — Т. 39, № 5. — С. 990–994.
142. Горелик В. С., Плотниченко В. Г. Классификация фундаментальных колебаний кристалла со структурами сфалерита и вюрцита по неприводимым представлениям пространственных групп симметрии : препринт : 108 / Физический ин-т АН СССР. — М., 1977. — 33 с.
143. Arguello C. A., Rousean D. L., Porto S. P. S. First-order Raman effect in wurtzite-type crystals // Phys. Rev. — 1969. — V. 181, № 3. — P. 1351–1363.
144. Mon J. P. Spectre raman de l'oxide de beryllium // Comput. Rend. — 1968. — V. B266, № 4. — P. 244–246.
145. High-pressure Raman study of the optic-phonon models in beryllium oxide / G. A. Kourouklis, A. K. Sood, H. D. Hochhemer, A. Jayaraman // Phys. Rev. B: Cond. Matter. — 1985. — V. 31, № 12. — P. 8332–8334.
146. Chang K. J., Cohen M. L. Theoretical study of beryllium oxide: Structural and electronic properties // Solid State Commun. — 1984. — V. 50, № 6. — P. 487–491.
147. Bruegger R. M., Strony K. A., Karpenter T. M. Lattice vibrations of BeO // J. Phys. Chem. Solids. — 1967. — V. 28, № 2. — P. 249–252.
148. Ramani R., Mani K. K., Singh R. P. Valence force fields and the lattice dynamics of beryllium oxide // Phys. Rev. B: Cond. Matter. — 1976. — V. 14, № 6. — P. 2659–2663.
149. Banerjee R., Varshni Y. P. Lattice dynamics and thermodynamics properties of  $\beta$ -ZnS, GaP and SiC // J. Phys. Soc. Jpn. — 1971. — V. 30, № 4. — P. 1015–1021.
150. Динамика решетки соединений  $A_{II}B_{VI}$  / А. Альтшуллер, Ю. Х. Векеров, А. Е. Кадышева [и др.] // Физика твердого тела. — 1974. — Т. 16, № 10. — С. 2860–2865.
151. Nusimovici M. A. Models normaux de vibration de l'oxide de beryllium // Comput. Rend. — 1969. — V. 268, № 10. — P. 755–758.
152. Ramani R. Molecular force-field for the dynamics of beryllium oxide // Proc. Nucl. Phys. Solid St. Phys. Symp. — 1974. — V. 17C. — P. 170–172.
153. Rani N., Gupta D. K., Gupta H. C. Lattice vibrations of wurtzite structure // Indian. J. Pure and Appl. Phys. — 1981. — V. 19, № 4. — P. 316–318.
154. Schroeder G. Der einfluss verschiedener kristallmodelle auf die steuerung thermisch neutronen in beryllium oxid and graphit // Atomkernenergie. — 1971. — V. 17, № 2. — P. 103–112.
155. Лазарев А. Н., Миргородский А. П., Игнатьев И. С. Колебательные спектры сложных окислов. — Л. : Наука, 1975. — 296 с.
156. Аномальная теплоемкость BeO / С. В. Данилов, А. В. Кружалов, В. Г. Мазуренко [и др.] // Физика твердого тела. — 1980. — Т. 22, № 10. — С. 3169–3171.

157. Sinclair R. N. The neutron scattering law and the frequency distribution of the normal modes of beryllium oxide // *Inelastic Scattering of Neutron in Solids and Liquids*. — V. 2. — Vienna : IAEA, 1963. — P. 199–211.
158. Новый метод расчета свойств переноса в твердых веществах и экспериментальные данные по теплопроводности некоторых окисных систем / Ю. В. Вавилов, Р. А. Беляев, П. Л. Володин [и др.] // *Теплофизические свойства твердых веществ*. — М. : Наука, 1976. — С. 83–88.
159. Gmelin M. E. Measures de la chaleur specifique de l'oxide de be'ryllium et de l'oxide de calcium a basses temperatures // *Comput. Rand*. — 1966. — V. 262, № 19. — P. 1453–1455.
160. Теплоемкость соединений  $\text{Fe}_x\text{V}_{2-x}\text{O}_4$  в области фазовых переходов / В. И. Суриков, И. И. Миллер, Э. М. Ярош [и др.] // *Физика твердого тела*. — 1979. — Т. 21, № 6. — С. 1863–1865.
161. Займан Д. Принципы теории твердого тела. — М. : Мир, 1974. — 472 с.
162. Теплоемкость селенида цинка в интервале температур 4.2–300 К / Н. Н. Сирота, Ж. К. Петрова, Т. Д. Соколовская [и др.] // *Докл. АН БССР*. — 1980. — Т. 24, № 3. — С. 214–217.
163. Finlayson D. M., Leiper G. A., A. V. C. Molar heat capacity of vitreous solid electrolyte:  $\text{Ag}_7\text{I}_4\text{AsO}_4$  // *Solid State Commun*. — 1980. — V. 36, № 3. — P. 261–264.
164. Wathore T. N., Kulkarni R. G. Anomalous thermal expansion of sodium chlorate // *Proc. 6th. Int. Symp. "Thermal Expansion"*(Hesla, Island, 1977). — V. 6. — 1977. — P. 99–105.
165. Koenig J. H. New developments in ceramics // *Mater. Design. Eng*. — 1958. — V. 47, № 5. — P. 121–136.
166. Strot A. J. Designing with sintered beryllia // *Prod. Eng*. — 1960. — V. 43. — P. 65–67.
167. Taylor R. E. Thermal conductivity and expansion of beryllia at high temperatures // *J. Amer. Ceram. Soc*. — 1962. — V. 45, № 2. — P. 74–78.
168. Сирота Н. Н., Кузьмина А. М., Получанкина Л. П. Термическое расширение оксида бериллия в области температур 10–720 К по рентгенографическим данным // *Докл. АН СССР*. — 1987. — Т. 295, № 2. — С. 369–372.
169. Сирота Н. Н., Кузьмина А. М., Орлова Н. С. Величина и анизотропия среднеквадратичных динамических смещений в решетке оксида бериллия в области 10–720 К // *Докл. АН БССР*. — 1988. — Т. 32, № 3. — С. 212–215.
170. Willis B. T. M., Pryor A. W. *Thermal Vibration in Crystallography*. — Cambridge : University press, 1975. — 280 p.
171. Солодухин А. В. Образцовый кварцевый дилатометр для интервала температур 20–300 К // *Измерительная техника*. — 1975. — Т. 2. — С. 69–70.
172. Barron T. H. K. Vibrational effects in the thermal expansion of noncubic solids // *J. Appl. Phys*. — 1970. — V. 41, № 13. — P. 5044–5050.
173. Изучение анизотропии некоторых параметров динамики решетки  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  рентгенографическим

- методом / С. А. Иванов, С. А. Чорней, В. П. Михальченко [и др.] // Физика твердого тела. — 1979. — Т. 21, № 9. — С. 2545–2550.
174. Михальченко В. П., Кушта Г. П. О мере ангармоничности тепловых колебаний кристаллической решетки твердых тел // Украинский физический журнал. — 1964. — Т. 9, № 7. — С. 799–800.
175. Упругие параметры моно- и поликристаллических вюрцитоподобных BeO и ZnO: *ab initio* расчеты / И. Р. Шеин, В. С. Кийко, Ю. Н. Макурин [и др.] // Физика твердого тела. — 2007. — Т. 49, № 6. — С. 1015–1020.
176. Гуревич Ю. Я., Харкац Ю. И. Особенности термодинамики разупорядочивающихся систем // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 1977. — Т. 72, № 5. — С. 1845–1857.
177. Walrafen G. E., Samanta S. R. Raman and infrared spectra of amorphous BeO and Be(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O // J. Appl. Spectr. — 1979. — V. 33, № 5. — P. 524–525.
178. Кристаллическая структура новой природной модификации Be(OH)<sub>2</sub> / Т. Н. Надеждина, Д. Ю. Пущеровский, Р. К. Расцветаева [и др.] // Докл. АН СССР. — 1989. — Т. 305, № 1. — С. 95–98.
179. Нейтронографическое изучение аморфного гидрида бериллия / С. В. Марченко, В. Ф. Петрунин, Ю. Е. Маркушкин [и др.] // Физика твердого тела. — 1982. — Т. 24, № 8. — С. 2305–2309.
180. Barta C., Bauer J. Synthesis of monocrystals of bromellite by Berneuil method // Chem. Llisty. — 1957. — V. 51, № 2. — P. 158–159.
181. Выращивание монокристаллов окиси бериллия / П. П. Будников, В. И. Кушаковский, Д. Б. Сандулов, Ф. П. Бутра // Неорг. Mater. — 1966. — Т. 2, № 3. — С. 829–832.
182. Grossweiner L. J., Seifert R. L. The reaction of beryllium oxide with whater vapor // J. Amer. Cheram. Soc. — 1952. — V. 74, № 11. — P. 2701–2704.
183. Levin E. M., Rynders G. F., Dzimian R. J. Final report on growing beryllium oxide crystals : Report NBS-1916 // National Bureau of Standards. — 1952. — Jul.
184. Rishkewitch E. Microstructurs of sintered beryllia // Trans. Brit. Ceram. Soc. — 1960. — V. 59, № 8. — P. 303–314.
185. Young W. A. The reaction of whater vapor with beryllia and beryllia–aluminia compounds // J. Phys. Chem. — 1960. — V. 64. — P. 1003–1008.
186. Будников П. П., Шишков Н. В. Некоторые исследования кристаллизации BeO из газовой фазы // Докл. АН СССР. — 1961. — Т. 138. — С. 1093–1098.
187. Alfredson P. G., Cairns R. C. Development of coated fuel paticles for beryllia-based fuels // J. Nucl. Mater. — 1964. — V. 14. — P. 459–463.
188. Hill V. O., Harker R. J. Hydrothermal growth of single crystals BeO // J. Electrochem. Soc. — 1958. — V. 115, № 3. — P. 294–298.
189. Hutchison C. A., Malm J. G. The volatilisation of beryllium oxide in presence of whater // J. Amer. Cheram. Soc. — 1949. — V. 71, № 4. — P. 1338–1339.

190. Nagai H. Preparation and properties of BeO thin films // Jpn. J. Appl. Phys. — 1969. — V. 8, № 10. — P. 1221–1228.
191. Rishkewitch E. Sinterberyllerde // Keram. Z. — 1962. — V. 14, № 8. — P. 446–454.
192. Edwards P. L., Happel R. J. Beryllium oxide whiskers and platelets // J. Appl. Phys. — 1963. — V. 33, № 3. — P. 943–948.
193. Scott V. D. Structure and growth of bromellite oxide of single crystals of beryllium // Acta Cryst. — 1959. — V. 12, № 10. — P. 136–142.
194. Newkirk H. W., Smith D. K. Studies of the formation of crystalline bromellite // Am. Mineral. — 1965. — V. 50, №1–2. — P. 22–72.
195. Moravec F., Bauer J., Ryki D. Podminky sintesy bromellitu // SB. Vys. Sk. Chem. Technol. — 1965. — V. 7, № 2. — P. 145–149.
196. Linares R. C. Growth of single crystal beryllium oxide. — Patent USA № 4234376 156/617 SP, (C 30 B 15/14). — 1980. — Nov.
197. Nobac V. Umele monocrystal bromellite // SB. Vys. Sk. Chem. Technol. — 1959. — V. 3, № 2. — P. 217–225.
198. Будников П. П., Звягильский А. А. Синтез окиси бериллия // Огнеупоры. — 1961. — Т. 26, № 11. — С. 525–530.
199. Силина Г. Ф., Зарембо Ю. И., Бертина Л. Э. Бериллий. Химическая технология и металлургия. — М. : Атомиздат, 1960. — 120 с.
200. Linares R. C. Growth of refractory oxide single crystals // J. Appl. Phys. — 1962. — V. 33, № 5. — P. 1747–1749.
201. Rishkewitch E. Krystallisationsformen der beryllerde // Keram. Z. — 1963. — V. 15, № 11. — P. 679–682.
202. Austerman S. B. Growth and properties of beryllium oxide single crystals // J. Nucl. Mater. — 1964. — V. 14, № 3. — P. 225–256.
203. Austerman S. B. Flux process for growth of large crystals with application to beryllia // J. Cryst. Growth. — 1977. — V. 42. — P. 284–288.
204. Austerman S. B., Chang R. Diffusion and creep in beryllium oxide // J. Nucl. Mater. — 1964. — V. 12, № 3. — P. 337–339.
205. Маслов В. А. Выращивание кристаллов бромеллита из растворов-расплавов вольфрамовых // Тез. докл. семинара по геологии, методам поисков, разведки и оценки месторождений камнецветного сырья. — М., 1978. — С. 108–109.
206. Маслов В. А. Кристаллизация бромеллита при охлаждении насыщенных BeO флюсов // Выращивание кристаллов бериллиевых минералов и исследование их свойств. — Новосибирск, 1980. — С. 45–55.
207. Маслов В. А., Букин Г. В. Исследование растворимости и кристаллизации бромеллита в растворах-расплавах оксидов // Тез. докл. 3 Всесоюз. симп. по люминесцентным приемникам и преобразоват. рентгеновского излучения. — Ставрополь, 1979. — С. 112–113.
208. Маслов В. А., Трухачева В. А., Любушкина В. С. Растворимость BeO в расплавах щелочных боратов // Выращивание кристаллов бериллиевых минералов и исследование их свойств. — Новосибирск, 1980. — С. 56–59.

209. Маслов В. А., Фурсенко Д. А. Исследование растворимости и кристаллизации бромеллита // Тез. докл. Совещания молодых ученых по минералогии, геохимии и методам исследования минералов. — Владивосток, 1976. — С. 91.
210. Маслов В. А. Условия получения объемных кристаллов BeO // Синтез и выращивание оптических кристаллов и ювелирных камней. — Новосибирск, 1981. — С. 12–17.
211. Получение кристаллов оксида бериллия и их сцинтилляционные свойства / Г. В. Букин, К. Н. Гиниятулин, В. А. Маслов, А. В. Крузалов // Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. «Состояние и перспективы разработки, применения сцинтилляторов и сцинтилляционных детекторов в XI пятилетке — Сцинтилляторы 81» (9–11 сентября, 1981, Харьков). — Харьков : Инт монокристаллов, 1981. — С. 16.
212. Маслов В. А. Формы роста искусственных кристаллов бромеллита // Тез. докл. V Всесоюз. совещ. по росту кристаллов. — Т. 1. — Тбилиси, 1977. — С. 145.
213. Growth of BeO monocrystals from solution-melt by Czochralski-Kyropoulos method / Y. V. Shurupov, A. V. Kruzhalov, S. V. Gorbunov, V. Yu. Ivanov // Proc. XV Congress and General Assembly. — Bordeaux : International Union of Crystallography, 1990. — P. PS-13.03.22.
214. Austerman S. B., Gehman W. G. "The inversion twin". Prototype in beryllium oxide // J. Mater. Sci. — 1966. — V. 1, № 3. — P. 249–260.
215. Гурылев В. П., Мокиевский В. А. Образование двойников цинкита с симметрией  $6/m\bar{m}m$  и влияние двойниковых границ на скорость роста граней // Записки Ленинградского горного института. — Т. 24 (2) Кристаллогенезис и кристалломорфология. — Л. : Ленинградский горный институт, 1977. — С. 117–119.
216. Вайнштейн Б. К., Фридкин В. М., Инденбом В. Л. Современная кристаллография (в 4-х томах). Т. 2. Строение кристаллов. — М. : Наука, 1979. — 115 с.
217. Макаров Е. С. Изоморфизм атомов в кристаллах. — М. : Атомиздат, 1973. — 230 с.
218. Урусов В. С. Теория изоморфной смешимости. — М. : Наука, 1977. — 252 с.
219. Ehman M. F. Surface preparation of ceramic oxide crystals: work-damage and micro-hardness // J. Electrochem. Soc. — 1974. — V. 121, № 9. — P. 1240–1243.
220. Van der Voort R. R., Barmora W. L. Dislocation etch pits in single-crystal and polycrystalline beryllium oxide // J. Appl. Phys. — 1966. — V. 37, № 12. — P. 4483–4486.
221. Bashenov V. K., Alarashi R. A., Foigel L. G. Toward a dielectric theory of chemical bonding // Phys. Status Solidi (b). — 1974. — V. 63, № 2. — P. 403–410.
222. O'Sullivan W. Study of the wurtzite-type binary compounds. III. Valence band structure of BeO // J. Chem. Phys. — 1959. — V. 30, № 2. — P. 379–383.
223. Glasser M. L. Symmetry properties of the wurtzite structure // J. Phys. Chem. Solids. — 1959. — V. 10, № 2. — P. 229–241.
224. Васильев А. Н., Топорнин К. Б., Эварестов Р. А. Локальные центры в кристаллах окиси бериллия // Опт. и Спектроск. — 1980. — Т. 48, № 2. — С. 277–282.

225. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // Phys. Rev. — 1964. — V. 136, № 3. — P. 864–871.
226. Kohn W., Sham L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // Phys. Rev. A. — 1965. — V. 140, № 4. — P. 1133–1138.
227. Chang K. J., Froyen S., Cohen M. L. The electronic band structures for zincblende and wurtzite BeO // J. Phys.: Condens. Matter. — 1983. — V. 16, № 18. — P. 3475–3480.
228. Hedin L., Lundqvist B. I. Explicit local exchange-correlation potentials // J. Phys.: Condens. Matter. — 1971. — V. 4, № 14. — P. 2064–2083.
229. Заморский М. К., Китык И. В. Оптические спектры и энергетическая структура BeO // Журнал прикладной спектроскопии. — 1988. — Т. 48, № 1. — С. 143–146.
230. Китык И. В., Колобанов В. Н., Михайлин В. В. Электронная структура окиси бериллия // Вестник Московского ун-та. Сер. 3. Физика, астрономия. — 1987. — Т. 28, № 4. — С. 67–72.
231. Кулябин Б. Е., Лобач В. А., Кружалов А. В. Зонная структура и параметры основного состояния оксида бериллия // Физика твердого тела. — 1990. — Т. 32, № 12. — С. 3685–3687.
232. Моделирование электронного строения бериллий содержащих кристаллов / В. А. Лобач, Б. В. Шульгин, А. В. Кружалов [и др.] // Точечные дефекты и люминесценция в кристаллах окислов : межвуз. сб. научн. тр. — Рига : Латв. ГУ им. П. Стучки, 1981. — С. 23–46.
233. Оптические свойства локализованных электронов и дырок в гексагональных оксидных диэлектриках. BeO с примесями Li, B, Al, Zn / А. В. Кружалов, В. А. Лобач, И. Н. Огородников, И. Р. Рубин // Журнал прикладной спектроскопии. — 1989. — Т. 51, № 6. — С. 997–1001.
234. Электронная структура совершенного кристалла BeO / В. А. Лобач, И. Р. Рубин, А. В. Кружалов [и др.] // Физика твердого тела. — 1987. — Т. 29, № 9. — С. 2610–2615.
235. Valence bands and core levels of the isoelectronic series LiF, BeO, BN and graphite studied by ESCA / K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius [et al.] // Physica Scripta. — 1970. — Т. 1, №5–6. — С. 277–280.
236. Фомичев В. А. Рентгеновские спектры и энергетические схемы BeO и BN // Физика твердого тела. — 1971. — Т. 13, № 3. — С. 907–909.
237. Лобач В. А. Спин-орбитальное расщепление экситонного дублета в оксиде магния // Физика твердого тела. — 1991. — Т. 33, № 9. — С. 2632–2639.
238. Johnson K. H. Scattered wave theory of the chemical bond // Adv. J. Quant. Chem. — 1973. — Т. 7, № 1. — P. 143–185.
239. Norman Jr. J. C. SCF- $X_\alpha$ -SW calculation on PH<sub>3</sub> using nonempirical scheme for choosing overlapping sphere radii // J. Chem. Phys. — 1974. — V. 61, № 4. — P. 4630–4635.
240. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. — М. : Наука, 1978. — 791 с.
241. Лобач В. А., Соболев А. Б., Шульгин Б. В. Размер фрагмента для

- расчетов щелочно-земельных оксидов ССП- $X_\alpha$ -РВ методом кристаллического кластера // Журнал структурной химии. — 1986. — Т. 27, № 6. — С. 3–12.
242. Моделирование электронной структуры простых оксидов BeO, SiO<sub>2</sub> и сложных оксидов Be<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Be<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> со структурой фенакита / В. В. Мазуренко, А. Н. Руденко, Я. О. Квашнин [и др.] // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2011. — Т. 139, № 5. — С. 1001–1008.
  243. Филипс Д. Оптические спектры твердых тел в области собственного поглощения. — М. : Наука, 1968. — 176 с.
  244. Зайдель А. Н., Шрейдер Е. Я. Вакуумная спектроскопия и ее применение. — М. : Наука, 1976. — 426 с.
  245. Синхротронное излучение: свойства и применение / под ред. К. Куц. — М. : Мир, 1981. — 526 с.
  246. Peterson C. W., Palma G. E. BeO as a window in the vacuum UV // J. Opt. Soc. Amer. — 1973. — V. 63, № 3. — P. 387–388.
  247. Сорокин О. М., Бланк В. А. Оптические свойства и фотоэмиссия MgO и BeO в области энергий фотонов 6–40 эВ // Опт. и Спектроск. — 1976. — Т. 41, № 2. — С. 278–283.
  248. Luminescence excitation of pure and impure BeO single crystals using synchrotron radiation / V. Yu. Ivanov, V. A. Pustovarov, A. V. Kruzhalov, B. V. Shulgin // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. — 1989. — V. 282, № 2–3. — P. 559–562.
  249. Kurik M. V. Urbach rule // Phys. Status Solidi (a). — 1971. — V. 8, № 1. — P. 9–45.
  250. Moser F., Urbach F. Optical absorption of pure silver halides // Phys. Rev. — 1956. — V. 102, № 6. — P. 1519–1523.
  251. Dow J., Redfield D. Toward a unified theory of urbach's rule and exponential absorption edges // Phys. Rev. B: Cond. Matter. — 1972. — V. 5, № 2. — P. 595–610.
  252. Sumi H., Toyozawa Y. Urbach-Martienssen rule and exciton trapped momentarily by lattice vibration // J. Phys. Soc. Jpn. — 1971. — V. 31, № 2. — P. 342–358.
  253. Toyozawa Y. A proposed model for the explanation of the Urbach rule // Progr. Theor. Phys. — 1959. — V. 22, № 3. — P. 455–457.
  254. The optical spectra of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals in VUV region / T. Tomiki, T. Futemma, H. Kato [et al.] // Photon Factory Activity Report. — Tokyo : National Laboratory for High Energy Physics, 1987. — P. 289.
  255. VUV spectra of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and YAlO<sub>3</sub> single crystals / T. Tomiki, F. Fukudome, M. Kaminao [et al.] // Activity Report of Synchrotron Radiation Laboratory. — Tokyo : Institute of Solid State Physics, 1982. — P. 24–40.
  256. Годманис И. Т. Экситон-фононное взаимодействие в кристаллическом и стеклообразном SiO<sub>2</sub> // Электронные процессы и структура дефектов в кристаллообразующих системах. — Рига : Латв. ГУ им. П. Стучки, 1982. — С. 19–44.
  257. Модели люминесценции экситонов и примесных центров в BeO / А. В. Кружалов, В. А. Лобач, И. Н. Огородников [и др.] // Тез. докл. Всесоюз. совещания «Люминесценция молекул и кристаллов» (Таллин, 27–29 Октября 1987 г.). —

- Таллин : ИФАН ЭССР, 1987. — С. 124.
258. Hayashi. M., Katsuki K. Hydrogen-like absorption spectrum of cuprous oxide // J. Phys. Soc. Jpn. — 1952. — V. 7, № 6. — P. 599–603.
  259. Гросс Е. Ф., Карьев Н. А. Поглощение света кристаллом закиси меди в инфракрасной и видимой области спектра // ДАН СССР. — 1952. — Т. 84, № 2. — С. 261–264.
  260. Nikitine S. Experimental investigations of exciton spectra in ionic crystals // Phil. Mag. — 1959. — V. 4, № 37. — P. 1–31.
  261. Nikitine S., Perny G. Spectres d'émission et d'absorption de  $\text{PbI}_2$  aux basses temperatures // J. Phys. Radium. — 1956. — V. 17, № 12. — P. 1017–1017.
  262. Френкель Я. И. О поглощении света и прилипании электронов и положительных дырок в кристаллических диэлектриках // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 1936. — Т. 6, № 5. — С. 647–655.
  263. Slater J. S., Shockley W. Optical absorption by the alkali halides // Phys. Rev. — 1936. — V. 50. — P. 705–719.
  264. Overhauser A. W. Multiplet structure of excitons in ionic crystals // Phys. Rev. — 1956. — V. 101, № 6. — P. 1702–1712.
  265. Freeouf J. L. Far-ultraviolet reflectance of II–VI compounds and correlation with Penn-Phillips gap // Phys. Rev. B: Cond. Matter. — 1973. — V. 7, № 8. — P. 3810–3830.
  266. Спектры отражения бериллийсодержащих кристаллов в области энергий 5–36 эВ / В. Ю. Иванов, А. В. Кружалов, В. Л. Петров [и др.] // Тр. VI Всесоюзн. совещ. по использованию синхротронного излучения СИ-84. — Новосибирск : ИЯФ СО АН СССР, 1984. — С. 291–293.
  267. Сегал Б., Мэрил Д. Собственное экситонное поглощение // Физика и химия соединений  $\text{A}^2\text{B}^6$ . — М. : Мир, 1970. — С. 246–295.
  268. Бир Г. Л., Пикус Г. Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. — М. : Наука, 1972. — 584 с.
  269. Feldbach E., Kuusmann I., Zimmerer G. Excitons and edge luminescence in  $\text{MgO}$  // J. Lumin. — 1981. — V. 24/25. — P. 433–436.
  270. Бассани Ф., Пастори-Парравичини Д. Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах. — М. : Наука, 1982. — 391 с.
  271. Thomas D. G. The exciton spectrum of zinc oxide // J. Phys. Chem. Solids. — 1960. — V. 15, № 1. — P. 86–96.
  272. Excitons in  $\text{BeO}$  / E. Feldbach, W. Laasch, D. Varding, G. Zimmerer // Phys. Status Solidi (b). — 1992. — V. 170. — P. 623–630.
  273. Соболев В. В., Немошкаленко В. В. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников. — Киев : Наукова думка, 1988. — 424 с.
  274. Tomiki T., Miyata T., Tsukamoto H. Temperature dependence of the fundamental spectra of potassium halides in the Schumann ultraviolet region (4.4–13.5 eV) // J. Phys. Soc. Jpn. — 1973. — V. 35, № 2. — P. 495–507.
  275. Электронная энергетическая структура и оптические свойства  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /



- В. Н. Абрамов, М. Г. Карин, А. И. Кузнецов, К. К. Сидорин // Физика твердого тела. — 1979. — Т. 21, № 1. — С. 80–86.
276. Лукирский А. П., Брытов И. А. Исследование энергетической структуры Be и BeO методом ультрамягкой рентгеновской спектроскопии // Физика твердого тела. — 1964. — Т. 6, № 1. — С. 43–53.
277. Эффективность ВЭУ с фотокатодами: Au, LiF, MgF<sub>2</sub>, BeO, KCl и CsI в области длин волн 23.6–113 Å / А. П. Лукирский, Е. П. Савинов, И. А. Брытов, Ю. Ф. Шепелев // Изв. АН СССР. — 1964. — Т. 28, № 5. — С. 866–871.
278. Peierls R. E. Zur theorie der absorptionspektren festen korper // Ann. Phys. — 1932. — V. 13, № 5. — P. 905–952.
279. Peierls R. E. Quantum theory of solids. — Oxford : Clarendon Press, 1956. — 229 p.
280. Пайнс Д. Элементарные возбуждения в твердых телах. — М. : Мир, 1965. — 382 с.
281. Электронные возбуждения в кристаллах BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Be<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub> / В. Ю. Иванов, В. А. Пустоваров, Е. С. Шлыгин [и др.] // Физика твердого тела. — 2005. — Т. 47, № 3. — С. 452–459.
282. Jull G. W. An experimental investigation of characteristic electron energy losses in solids // Proc. Phys. Soc. (London). B. — 1956. — V. 69, № 12. — P. 1237–1248.
283. Горный Н. Б. Исследование дискретных потерь энергии электронов в Mg, MgO, BeO и Ge // Изв. АН СССР, сер. физич. — 1958. — Т. 22, № 5. — С. 475–485.
284. Powell C. J. The origin of the characteristic electron energy losses in ten elements // Proc. Phys. Soc. (London). — 1960. — V. 76, № 5. — P. 593–610.
285. Watanabe H. E. On the velocity analysis of electrons scattered by thin foils // J. Phys. Soc. Jpn. — 1954. — V. 9, № 6. — P. 920–928.
286. Gründler R., Breuer K., Tews W. Optical properties of amorphous and polycrystalline BeO thin films from electron energy loss measurements // Phys. Status Solidi (b). — 1978. — V. 86, № 1. — P. 329–338.
287. Бетенекова Т. А., Кийко В. С. Влияние условий получения керамики из BeO на структуру валентной полосы // Химия твердого тела : межвуз. сб. / под ред. Б. В. Шульгина. — Свердловск : УПИ им. С.М. Кирова, 1988. — С. 127–133.
288. Люминесценция и электронная эмиссия ионных кристаллов, облученных ультрамягкими рентгеновскими лучами (энергия квантов 60–240 эВ) / М. А. Эланго, А. П. Жураковский, В. Н. Кадченко, Б. А. Соркин // Изв. АН СССР, сер. физич. — 1977. — Т. 41, № 7. — С. 1314–1320.
289. Майсте А. А., Саар А. М.-Э., Эланго М. А. Излучательный распад экситона в области К края Li<sup>+</sup> в LiF // Письма в ЖЭТФ. — 1973. — Т. 18, № 3. — С. 167–169.
290. Resonant inelastic x-ray scattering and UV-VUV luminescence at the Be 1s edge in BeO / T. Käämbre, K. Kooser, I. Kuusik [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. — 2010. — V. 22, № 37. — P. 375505.
291. Resonant inelastic X-ray scattering at the Be 1s edge in BeO / T. Käämbre, A. Kikas, K. Kooser [et al.] //

- J. Electron. Spectrosc. Relat. Ph. — 2007. — V.156–158. — P. 299–302.
292. The sub-bandgap energy loss satellites in the RIXS spectra of beryllium compounds / I. Kuusik, T. Käämbre, K. Kooser [et al.] // J. Electron. Spectrosc. Relat. Ph. — 2011. — V. 184, № 7. — P. 366–370.
293. Landau L. Über die bewegung der electronen im kristallgitter // Phys. Zs. Sowjetunion. — 1933. — V. 3, № 6. — P. 664–665.
294. Ландау Л. Д. О движении электронов в кристаллической решетке // Собрание трудов. — Т. 1. — М.: Наука, 1969. — С. 90–91.
295. Пекар С. И. Исследования по электронной теории кристаллов. — М.: ГИТТЛ, 1951. — 256 с.
296. Дыкман И. М., Пекар С. И. Экситоны в ионных кристаллах // ДАН СССР. — 1952. — Т. 83, № 6. — С. 825–828.
297. Рашба Э. И. Теория сильного взаимодействия электронных возбуждений с колебаниями решетки в молекулярных кристаллах // Опт. и Спектроск. — 1957. — Т. 2, № 1. — С. 75–98.
298. Рашба Э. И. Автолокализация экситонов // Экситоны. — М.: Наука, 1985. — С. 385–423.
299. Cho K., Toyozawa Y. Exciton-phonon interaction in optical spectra-self-trapping, zero-phonon line and phonon side bands // J. Phys. Soc. Jpn. — 1971. — V. 30, № 6. — P. 1555–1574.
300. Куусманн И. Л., Лийдья Г. Г., Лущик Ч. Б. Люминесценция свободных и автолокализованных экситонов в ионных кристаллах // Электронные возбуждения и собственная люминесценция ионных кристаллов. — Тарту: ИФ АН ЭССР, 1976. — Т. 46. — С. 5–81.
301. Куусманн И. Л., Лущик Ч. Б. Собственная люминесценция ионных кристаллов с автолокализующимися экситонами // Изв. АН СССР, сер. физич. — 1976. — Т. 40, № 9. — С. 1786–1792.
302. Кузнецов А. И., Намозов Б. Р., Мюрк В. В. Релаксированные электронные возбуждения в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{YAlO}_3$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  // Физика твердого тела. — Т. 27, № 10. — С. 3030–3037.
303. Фельдбах Э. Х., Лущик Ч. Б., Куусманн И. Л. Сосуществование связанных с дефектами экситонов большого и малого радиуса в твердых телах // Письма в ЖЭТФ. — 1984. — Т. 39, № 2. — С. 54–56.
304. Uchida Y., Kato R., Matsui E. Optical properties of some solids in the vacuum ultraviolet // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. — 1962. — V. 2, № 4. — P. 589–598.
305. Uchida Y., Matsui E., Nakagawa M. Cathodoluminescence of beryllium oxide and its related compounds // J. Phys. Soc. Jpn. — 1962. — Т. 17, № 12. — P. 1904–1905.
306. Куусманн И. Л., Либлик П. Х., Лущик Ч. Б. Краевая люминесценция экситонов в ионных кристаллах // Письма в ЖЭТФ. — 1975. — Т. 21, № 2. — С. 161–163.
307. Fukuda K., Uchida Y., Nakagawa M. Extreme ultraviolet emission from beryllium oxide // Jpn. J. Appl. Phys. — 1965. — Т. 4. — P. 501–505.
308. Электронные возбуждения и радиационные дефекты в окислах щелочно-земельных металлов / Ч. Б. Лущик, И. Л. Куусманн, Т. Н. Кярнер [и др.] // Радиационно-стимулированные

- явления в кислородосодержащих кристаллах и стеклах. — Ташкент : Фан, 1978. — С. 3–15.
309. Спектры возбуждения коротковолновой люминесценции кристаллов и порошков окиси бериллия / К. Н. Гиниятулин, А. Ф. Малышева, А. В. Кружалов, Т. Н. Кярнер // Электронные возбуждения и дефекты окислов и галогенидов металлов. — Тарту : ИФ АН ЭССР, 1982. — Т. 53. — С. 71–82.
310. Низкотемпературная катодолуминесценция BeO в области 4–11 эВ / И. Л. Куусманн, К. Ф. Гаврилов, А. В. Кружалов, Э. Х. Фельдбах // Тез. X Уральского совещания по спектроскопии. — Свердловск : УНЦ АН СССР, 1980. — С. 27–27.
311. Низкотемпературная катодолуминесценция экситонов в оксиде бериллия / В. Ю. Иванов, Э. Х. Фельдбах, С. В. Горбунов [и др.] // Физика твердого тела. — 1988. — Т. 30, № 9. — С. 2728–2732.
312. Crookes W. Discontinuous phosphorescent spectra in high vacua // Proc. of the Royal Society of London. — 1881. — Т. 32, №213. — P. 206–213.
313. Albrecht H. O., Mandeville C. E. The luminescence of beryllium oxide // Phys. Rev. — 1954. — V. 94, № 3. — P. 776–777.
314. Albrecht H. O., Mandeville C. E. Storage of energy in beryllium oxide // Phys. Rev. — 1956. — V. 101, № 4. — P. 1250–1252.
315. Jesionek J., Grabowski Z. R. Katodoluminescencja tlenku berylowego // Pr. Ośr. Bad.-rozw. techn. telewiz. — 1978. — V. 3. — P. 51–67.
316. Возбуждение люминесценции монокристаллов BeO в области фундаментального поглощения / Ю. М. Александров, В. Н. Колоба-нов, В. Н. Махов [и др.] // Письма в ЖТФ. — 1981. — Т. 7, № 6. — С. 343–346.
317. Creation and optical properties of stable and metastable hole trapped centers in beryllium oxide / S. V. Gorbunov, V. J. Ivanov, I. N. Antsignin [et al.] // Radiat. Eff. Defect. Solid. — 1991. — V. 119–121. — P. 893–900.
318. Effective short-wave luminescence of berillium oxide crystals / S. V. Gorbunov, A. V. Kruzhalov, V. Yu. Ivanov [et al.] // Перестраиваемые лазеры. Тр.5. Междунар. конфер. (Байкал 20–22 сент. 1988 г.). Т. 1. — Новосибирск, 1990. — С. 148–153.
319. Кинетика радиолуминесценции оксида бериллия / Л. В. Викторов, К. Ф. Гаврилов, К. Н. Гиниятулин, А. В. Кружалов // Вопросы атомной науки и техники. — Т. 3 (22). — Харьков : ХФТИ АН УССР, 1982. — С. 65–67.
320. Mott N. F., Stoneham A. M. The lifetime of electrons, holes and excitons before self-trapping // J. Phys.: Condens. Matter. — 1977. — V. 10, № 17. — P. 3391–3398.
321. Кулис П. А. Диффузионно-контролируемая рекомбинация дырок в кристаллах  $\alpha$ -Al-2O-3 // Термоактивационная спектроскопия дефектов в ионных кристаллах : сб. научн. тр. — Рига : Латв. ГУ им. П. Стучки, 1983. — С. 97–108.
322. Kabler M. Low-temperature recombination luminescence in alkali halide crystals // Phys. Rev. A. — 1964. — V. 136, № 5. — P. 1296–1302.

323. Kabler M. N. Hole centers in halide lattices // Point defects in solids. — NY : Plenum Press, 1972. — P. 327–380.
324. Kabler M. N., Patterson D. A. Evidence for a triplet state of the self-trapped exciton in alkali halide crystals // Phys. Rev. Lett. — 1967. — V. 19, № 11. — P. 652–654.
325. Song A. K. S., Williams R. T. Self-Trapped Excitons. — 2nd ed. — Berlin; Heidelberg; NY : Springer-Verlag, 1996. — 410 p.
326. Williams R. T., Bradford Y. N., Faust W. L. Short-pulse optical studies of excitation relaxation and F-center formation in NaCl, KCl and NaBr // Phys. Rev. B: Cond. Matter. — 1978. — V. 18, № 12. — P. 7038–7057.
327. Williams R. T., Kabler M. N. Excited-state absorption spectroscopy of self-trapped excitons in alkali halides // Phys. Rev. B: Cond. Matter. — 1974. — V. 9, № 4. — P. 1897–1907.
328. Оптическое поглощение триплетных автолокализованных экситонов в BeO / С. В. Горбунов, В. Ю. Яковлев, В. Ю. Иванов, А. В. Кружалов // Физика твердого тела. — 1990. — Т. 32, № 10. — С. 2942–2946.
329. Schirmer O. F. Optical absorption of small polarons bound in octahedral symmetry: V-type centers in alkaline earth oxides // Ztschr. Phys. B. — 1976. — V. 24, № 3. — P. 234–235.
330. Schirmer O. F., Schnadt R. Bound small polaron optical absorption in tetrahedral symmetry // Solid State Commun. — 1976. — V. 18, №9/10. — P. 1345–1348.
331. Du Varney R. C., Garrison A. K. An EPR-ENDOR study of the [Li]<sup>0</sup> center in crystalline and ceramic BeO // Phys. Status Solidi (a). — 1977. — V. 42, № 2. — P. 609–614.
332. Herve A., Maffeo B. Résonance paramagnétique électronique d'un nouveau centre bore dans BeO irradié aux neutrons // J. de Physique. — 1970. — V. 31, № 7. — P. 673–675.
333. Maffeo B., Herve A. ESR and ENDOR studies of holes trapped at cation vacancies in BeO // Phys. Rev. B: Cond. Matter. — 1976. — V. 13, № 5. — P. 1940–1959.
334. Reinberg A. R. Electron spin resonance of boron in single-crystal BeO // J. Chem. Phys. — 1964. — V. 41, № 3. — P. 850–855.
335. Schirmer O. F. The structure of paramagnetic lithium center in zinc oxide and beryllium oxide // J. Phys. Chem. Solids. — 1968. — V. 29. — P. 1407–1429.
336. Schirmer O. F. Intra-versus inter-small polaron transitions in a deep oxide acceptor // J. Phys.: Condens. Matter. — 1978. — V. 11, № 2. — P. L65–L68.
337. Colbourn E. A., Mackrodt W. C. Optical, thermal and polaron energy levels in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Solid State Commun. — 1981. — V. 40, № 3. — P. 265–267.
338. Кузнецов А. И., Куусманн И. Л. Собственная коротковолновая люминесценция оксидов металлов // Изв. АН СССР, сер. физич. — 1985. — Т. 49, № 10. — С. 2026–2031.
339. Механизм образования и преобразования центров окраски в монокристаллах  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / С. А. Зилов, В. А. Григорьев, Е. Ф. Мартынович, В. В. Чумак // Физика твердого тела. — 1991. — Т. 33, № 8. — С. 2432–2435.

340. Спрингис М. Е. Применение метода поляризационных отношений для исследования точечных дефектов в кристалле  $\text{Al}_2\text{O}_3$  // Изв. АН Латв. ССР, серия физич. и техн. наук. — 1980. — Т. 4. — С. 38–46.
341. Токарев А. Г., Мартынович Е. Ф., Зилов С. А. Оптические свойства центров окраски в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , люминесцирующих в видимой и ИК областях спектра // Украинский физический журнал. — 1987. — Т. 32, № 8. — С. 1173–1179.
342. Gorbunov S. V., Kruzhalov A. V., Springis M. J. Optical properties of the F-centre in beryllium oxide // Phys. Status Solidi (b). — 1987. — V. 141, № 1. — P. 293–301.
343. Закономерности термостимулированной люминесценции оксида бериллия / В. Ю. Иванов, И. Н. Огородников, С. В. Горбунов, А. В. Кружалов // Тез. докл. VI Всесоюзн. симпозиума по люминесцентным приемникам и преобразователям ионизирующих излучений (Львов, 26–28 августа, 1988 г.). — Львов : ЛГУ им. И. Франко, 1989. — С. 95.
344. Лущик Ч. Б. Свободные и автолокализованные экситоны в щелочно-галогенидных кристаллах. спектры и динамика // Экситоны. — М. : Наука, 1985. — С. 362–384.
345. Ogorodnikov I. N., Ivanov V. Y., Kruzhalov A. V. Mechanisms of fast UV-scintillations in oxide crystals with self-trapped excitons // Book of abstracts. Int. Conf. "Inorganic scintillators and their applications, SCINT95" (Delft, The Netherlands, Aug. 28–Sept. 1, 1995). — Delft : Delft University Press, 1995. — P. 91–94.
346. Кинетика затухания люминесценции автолокализованных экситонов в кристаллах  $\text{BeO}$  / В. А. Пустоваров, В. Ю. Иванов, А. В. Кружалов, Э. И. Зинин // Физика твердого тела. — 1994. — Т. 36, № 5. — С. 1523–1526.
347. Optical spectroscopy free and bound excitons in lithium hydride crystals / V. A. Pustovarov, T. A. Betenekova, E. I. Zinin, A. L. Rogalev // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. — 1991. — V. 308. — P. 203–204.
348. Быстрая ультрафиолетовая люминесценция кристаллов  $\text{BeO}$  / В. А. Пустоваров, В. Ю. Иванов, А. В. Кружалов, Э. И. Зинин // Журнал прикладной спектроскопии. — 1994. — Т. 60, №5–6. — С. 443–446.
349. Anisotropy of exciton relaxation in  $\text{BeO}$  crystals / V. Yu. Ivanov, V. A. Pustovarov, A. V. Korotaev [et al.] // Surf. Rev. Lett. — 2002. — V. 9, № 2. — P. 1291–1295.
350. Orientational effects in luminescence of wide-gap crystals under polarized synchrotron radiation / V. Yu. Ivanov, V. A. Pustovarov, S. A. Smirnov, E. I. Zinin // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. — 1998. — V. 405, №1–2. — P. 388–392.
351. Ориентация оптических центров в оксиде бериллия рентгеновским синхротронным излучением / В. Ю. Иванов, В. А. Пустоваров, С. В. Кудяков [и др.] // Физика твердого тела. — 1993. — Т. 35, № 9. — С. 2576–2578.
352. Релаксация электронных возбуждений в оксиде бериллия: 1. Автолокализованные экситоны / В. Ю. Иванов, В. А. Пустоваров, С. В. Горбунов, А. В. Кружалов // Физика твердого тела. — 1994. — Т. 36, № 9. — С. 2634–2647.

353. Creation of secondary excitons in solid Ar observed in the luminescence of molecular self-trapped excitons (M-STE) / E. Gminder, M. Kirm, V. Kisand [et al.] // *J. Lumin.* — 2000. — V. 87–89. — P. 555–557.
354. Kink R., Selg M., Löhmus A. Self-trapping and hot luminescence of excitons in rare gas solids // *Phys. Status Solidi (b)*. — 1981. — V. 107, № 2. — P. 479–490.
355. Itoh M., Hashimoto S., Ohno S. Self-trapped exciton luminescence in dilated naI crystals—relaxation process of excitons in alkali halides // *J. Phys. Soc. Jpn.* — 1991. — V. 60. — P. 4357–4365.
356. Мюрк В. В., Исмаилов К. М. Кинетика затухания люминесценции автолокализованных экситонов в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  // *Физика твердого тела*. — 1993. — Т. 35, № 2. — С. 498–503.
357. Time-resolved spectroscopic study on type I self-trapped excitons in alkali halide crystals: I. Emission spectra and decay behavior / T. Matsumoto, T. Kawata, A. Miyamoto, Ken-ichi Kan'no // *J. Phys. Soc. Jpn.* — 1992. — V. 61, № 11. — P. 4229–4241.
358. Zimmerer G. Status-report on luminescence investigations with synchrotron radiation at Hasylab // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*. — 1991. — V. 308, № 1–2. — P. 178–186.
359. Zimmerer G. SUPERLUMI: A unique setup for luminescence spectroscopy with synchrotron radiation // *Radiat. Meas.* — 2007. — V. 42, №4–5. — P. 859–864.
360. Intrinsic luminescence in oriented BeO crystals under VUV and inner-shell excitation / V. Ivanov, M. Kirm, V. Pustovarov, A. Kruzhalov // *Radiat. Meas.* — 2007. — V. 42. — P. 742–745.
361. Intrinsic UV–VUV luminescence and X-ray emission spectroscopy of BeO and multicomponent oxide dielectrics / V. Ivanov, V. Pustovarov, A. Kikas [et al.] // *Functional materials*. — 2012. — V. 19, № 1. — P. 60–65.
362. Time-resolved luminescence of complex wide-gap oxide crystals under inner-shell excitation / V. A. Pustovarov, M. Kirm, V. Yu. Ivanov [et al.] // *Radiat. Meas.* — 2004. — V. 38. — P. 575–578.
363. Вакуумная ультрафиолетовая и рентгеновская эмиссионная спектроскопия анионных и катионных экситонов в оксидных кристаллах / В. Ю. Иванов, В. А. Пустоваров, А. Кикас [и др.] // *Поверхность: рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. — 2012. — Т. 2. — С. 5–10.
364. Luminescence of Ga-doped  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  crystals / J. L. Jansons, P. A. Kulis, Z. A. Rachko [et al.] // *Phys. Status Solidi (b)*. — 1983. — V. 120, № 2. — P. 511–518.
365. Люминесценция кристаллов MgO и CaO с изоэлектронными примесями / Я. А. Валбис, И. Э. Лацис, З. А. Рачко, Я. Л. Янсон // *Точечные дефекты и люминесценция в кристаллах окислов: межвуз. сб. научн. тр.* — Рига: Латв. ГУ им. П. Стучки, 1981. — С. 59–82.
366. Exciton dynamics and energy transfer in beryllium oxide crystals with defects / K. V. Bautin, S. V. Kudyakov, I. N. Ogorodnikov [et al.] // *J. Lumin.* — 1998. — V. 76–77. — P. 467–469.

367. Огородников И. Н., Иванов В. Ю., Кружалов А. В. Спектрально-люминесцентные свойства кристаллов оксида бериллия, активированных цинком // Журнал прикладной спектроскопии. — 1991. — Т. 54, № 4. — С. 605–610.
368. Огородников И. Н., Кружалов А. В., Маслов В. А. Люминесценция и парамагнитные центры в кристаллах BeO-Zn // Журнал прикладной спектроскопии. — 1988. — Т. 49, № 1. — С. 134–136.
369. Лущик Ч. Б., Витол И. К., Эланго М. А. Распад электронных возбуждений на радиационные дефекты в ионных кристаллах // Успехи физических наук. — 1977. — Т. 122, № 2. — С. 223–251.
370. Лущик Ч. Б., Лущик А. Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. — М. : Наука, 1989. — 264 с.
371. F-центр в облученных и аддитивно-окрашенных кристаллах BeO / А. В. Кружалов, С. В. Горбунов, Б. В. Шульгин, В. А. Маслов // Письма в ЖТФ. — 1984. — Т. 10, № 24. — С. 1503–1507.
372. Авен М., Пренер Ж. Физика и химия  $A^{II}B^{VI}$ . — М. : Мир, 1979. — 624 с.
373. Физика соединений  $A^{II}B^{VI}$  / под ред. А. Н. Георгобиани, М. К. Шейнкман. — М. : Наука, 1986. — 320 с.
374. Austerman S. B., Wagner J. W. Cation diffusion in single crystal and polycrystalline BeO // J. Amer. Ceram. Soc. — 1966. — V. 49, № 2. — P. 94–99.
375. Cline C. F., Newkirk H. W. Electrical transport processes in beryllium oxide // J. Chem. Phys. — 1968. — V. 49, № 8. — P. 3496–3504.
376. Seltzer M. S. Correlation between activation energies for steady-state creep and self-diffusion in beryllium oxide // J. Nucl. Mater. — 1968. — V. 26, № 2. — P. 232–234.
377. Филонов В. М., Ткачев В. И., Куритных И. П. Исследование высокотемпературной летучести оксида бериллия и его электросопротивления в вакууме и водороде // Теплофизика высокотемператур. — 1990. — V. 28, № 5. — P. 903–906.
378. Reinberg A. R., Estle T. L. Electron paramagnetic resonance studies of the fluorine donor in beryllium oxide // Phys. Rev. — 1967. — V. 160, № 2. — P. 263–273.
379. Pre-irradiated defect in “pure” MgO associated with hydrogen, carbon and peroxy configurations / F. Freund, R. Knobel, H. Kathrein, H. Wengeler // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. — 1984. — V. 1. — P. 223–234.
380. De Wit M., Reinberg A. R. Electron paramagnetic resonance of copper in beryllium oxide // Phys. Rev. — 1967. — V. 163, № 2. — P. 261–265.
381. Гиниятулин К. Н., Кружалов А. В., Шульгин Б. В. Точечные дефекты в оксиде бериллия // Радиационно-стимулированные явления в твердых телах : межвуз. сб. — Т. 4. — Свердловск : УПИ им. С. М. Кирова, 1982. — С. 3–12.
382. Радиоспектроскопические свойства неорганических материалов : справочник / М. В. Власова, Н. Г. Каказей, А. М. Калинин [и др.]; под ред. И. В. Матяша. — Киев : Наукова думка, 1987. — 720 с.
383. Du Varney R. C., Garrison A. K., Harem S. B. Electron paramagnetic resonance study of  $Al^{2+}$  in BeO // Phys. Status Solidi (b). — 1971. — V. 45. — P. 259–264.

384. Theoretical investigations of the EPR parameters and local structure for  $\text{Cu}^{2+}$  in BeO / H.-M. Zhang, S.-Y. Wu, X.-F. Wang [et al.] // Radiat. Eff. Defect. Solid. — 2009. — V. 164, № 2. — P. 118–124.
385. Tsuya K. The effect of copper on the hardness anisotropy of beryllium single crystals // J. Nucl. Mater. — 1968. — V. 26, № 2. — P. 217–218.
386. Анцыгин И. Н., Иванов В. Ю., Кружалов А. В. Новый парамагнитный центр в оксиде бериллия // Журнал технической физики. — 1988. — Т. 58, № 3. — С. 635–637.
387. Popescu F. F., Grecu V. V. EPR study of  $\text{Zn}^{+}$  in calcite // Solid State Commun. — 1973. — V. 13, № 7. — P. 741–751.
388. ENDOR measurement of the  $V_1$  center in irradiated BeO / B. Maffeo, A. Herve, G. Rius [et al.] // Solid State Commun. — 1972. — V. 10, № 12. — P. 1205–1208.
389. Herve A., Maffeo B. EPR identification of the neutral charge state of the beryllium vacancy in irradiated BeO // Solid State Commun. — 1970. — V. 8. — P. 2169–2171.
390. Herve A., Maffeo B. EPR identification of  $V_1$  centres in irradiated BeO // Phys. Lett. A. — 1970. — V. 32, № 4. — P. 247–248.
391. Maffeo B., Herve A., Cox R. EPR identification of the neutral charge state of the beryllium vacancy in the irradiated BeO // Solid State Commun. — 1970. — V. 8, № 24. — P. 2169–2171.
392. Образование и свойства  $V^0$  центра в кристаллах оксида бериллия / И. Н. Анцыгин, С. В. Горбунов, А. В. Кружалов, Т. Н. Кярнер // Физика твердого тела. — 1990. — Т. 32, № 8. — С. 2470–2472.
393. Анцыгин И. Н.  $V^0$  центр в кристаллах BeO // Тез. докл. II республиканской конференции по физике твердого тела. — Ош : Ошский гос. пед. ин-т., 1989. — С. 205.
394. Maffeo B., Herve A., Hector A. Identification by EPR of a new trapped hole center in irradiated beryllium oxide // Revista Brasileira de Fisica. — 1974. — V. 4, № 3. — P. 431–446.
395. Daříčková A., Vaček K. Activation of BeO for thermoluminescent dosimetry // Radioisotopy. — 1981. — V. 22, № 5. — P. 691–704.
396. Du Varney R. C., Garrison A. K., Thorland R. H. Electron paramagnetic and nuclear double resonance of  $\text{F}^{+}$  centers in BeO single crystals // Phys. Rev. — 1969. — V. 188. — P. 657–661.
397. Garrison A. K., Du Varney R. C. Electron nuclear double resonance study of  $\text{F}^{+}$  center in BeO: Interaction with the next-nearest-neighbour beryllium nuclei // Phys. Rev. B: Cond. Matter. — 1973. — V. 7, № 10. — P. 4689–4695.
398. Electron spin resonance of  $\text{F}^{+}$ -centers in magnesium oxide: Confirmation of the spin of magnesium-25 / J. E. Wertz, P. Auzins, R. A. Weeks, R. H. Sibsbee // Phys. Rev. — 1957. — V. 107, № 6. — P. 1535–1537.
399. Unruh W. P., Calvahuouse J. W. Electron-nuclear double resonance of F-centers in MgO // Phys. Rev. — 1967. — V. 154, № 3. — P. 861–865.
400. Анцыгин И. Н., Огородников И. Н., Новиков П. И. Новый центр в нейтронно-облученных кристаллах BeO // Тез. докл. научно-технической конференции «Материаловедение в атомной технике» (Свердловск, 17–19 апреля, 1986 г.). —



- Свердловск : УПИ им. С. М. Кирова, 1986. — С. 26.
401. Оптическое поглощение в монокристаллах оксида бериллия / А. В. Кружалов, С. В. Горбунов, К. Н. Гиниятулин [и др.] // Химия твердого тела : межвуз. сб. научн. тр. — Свердловск : УПИ им. С. М. Кирова, 1984. — Т. 7. С. 26–41.
  402. Henderson B., Wertz J. E. Defects in alkaline earth Oxides with applications to radiation damage and catalysis. — London : Taylor and Francis, 1977. — 159 p.
  403. Bartram R. H., Swenberg C. E., La S. Y. Theory of F center g values in divalent compounds // Phys. Rev. — 1967. — V. 162, № 3. — P. 759–766.
  404. To K. C., Stoneham A. M., Henderson B. Electron-spin resonance from a vacancy-pair center in magnesium oxide // Phys. Rev. — 1969. — V. 181, № 3. — P. 1237–1240.
  405. Локализация электронов на трех ионах натрия в керамическом нестехеометрическом иодсодалите / В. П. Денкс, Е. А. Васильченко, В. С. Корсанов [и др.] // Физика твердого тела. — 1988. — Т. 30, № 1. — С. 73–76.
  406. Alimov V. K., Chernikov V. N. Depth distribution of deuterium atoms and molecules in beryllium oxide implanted with deuterium ions // J. Nucl. Mater. — 1999. — V. 273, № 3. — P. 277–284.
  407. Alimov V. K., Chernikov V. N., Zakharov A. P. Depth distribution of deuterium atoms and molecules in beryllium implanted with D ions // J. Nucl. Mater. — 1997. — V. 241–243, №1–3. — P. 1047–1051.
  408. Alimov V. K., Zalavutdinov R. K., Zakharov A. P. Oxygen incorporation into beryllium under D-ion bombardment in O<sub>2</sub> atmosphere // J. Nucl. Mater. — 1999. — V. 266–269. — P. 417–422.
  409. Implantation of the 5 keV deuterium in beo / R. Behrisch, R. Blewer, J. Borders [et al.] // Radiat. Eff. Defect. Solid. — 1980. — V. 48, №1–4. — P. 221–224.
  410. Sharapov V. M., Alimov V. K., Gavrilov L. E. Deuterium accumulation in beryllium oxide layer exposed to deuterium atoms // J. Nucl. Mater. — 1998. — V. 258–263. — P. 803–807.
  411. Определение содержания углерода в керамике из оксида бериллия методом активации дейтронами / Ю. И. Бондаренко, В. С. Руденко, М. И. Тумбакова, Г. М. Чехлатов // Вопросы атомной науки и техники. — 1989. — Т. 3 (30). — С. 59–60.
  412. Аксельрод М. С., Мильман И. И. Влияние ионной имплантации на характеристики BeO чувствительного элемента комбинированного ТСЭЭ-ТСЛ детектора // Радиационно-стимулированные явления в твердых телах : межвуз. сб. — Свердловск : УПИ им. С. М. Кирова, 1982. — Т. 4. — С. 40–43.
  413. Paterson P. J. K., Holloway P. H., Strausser Y. E. Energy referencing of Auger electron spectra from charging samples by implanted inert gas spectra // Applic. Surface Sci. — 1980. — V. 4, № 1. — P. 37–50.
  414. Изучение окиси бериллия методом обратного рассеяния ионов гелия / В. Н. Бондаренко, Л. Н. Звягинцева, В. Я. Колот [и др.] // Защита металлов. — 1983. — Т. 19, № 1. — С. 141–143.
  415. Применение метода обратного рассеяния ионов гелия к изучению

- окисления бериллия / В. Н. Бондаренко, Л. Н. Звягинцева, В. Я. Колот [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. — 1979. — Т. 2 (8). — С. 42–45.
416. Излучательная релаксация вторичных электронных возбуждений, индуцированных электронным пучком / А. В. Кружалов, Б. В. Шульгин, Ф. Г. Нешов [и др.] // Вестник УГТУ. — 2006. — Т. 76, № 5. — С. 13–26.
417. Изменение свойств монокристаллов BeO и LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> при облучении ионами гелия / Т. А. Белых, И. Н. Огородников, А. В. Порошников [и др.] // Физ. ХОМ. — 1997. — Т. 6. — С. 27–32.
418. Biersack J. P., Haggmark L. G. A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. — 1980. — V. 174, №1–2. — P. 257–269.
419. Modification of the optical and luminescent properties of beryllium oxide crystals by implantation of Zn and Li ions / M. V. Yakushev, A. N. Varaksin, I. N. Ogorodnikov [et al.] // Radiat. Meas. — 2001. — V. 33, № 5. — P. 509–513.
420. Physical processes in beryllium oxide crystals implanted with Zn and Li ions / M. V. Yakushev, A. N. Varaksin, I. N. Ogorodnikov [et al.] // Proc. 1st Intern. Congress on Radiation Physics, High Current Electronics, and Modification of Materials (Tomsk, Russia, 24–29 Sept., 2000). — Tomsk : Tomsk Polytechnic University, 2000. — V. 1. — P. 267–272.
421. A Rutherford backscattering spectrometry study of Zn implanted BeO single crystals / M. V. Yakushev, A. N. Varaksin, I. N. Ogorodnikov, A. V. Kruzhalov // Radiat. Eff. Defect. Solid. — 1999. — V. 150, №1–4. — P. 157–160.
422. Исследование кристаллов оксида бериллия, имплантированных цинком / М. В. Якушев, И. Н. Огородников, А. Н. Вараксин [и др.] // Поверхность: рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2000. — Т. 5. — С. 83–86.
423. Модификация кристаллов BeO путем имплантации ионов цинка и лития / М. В. Якушев, А. Н. Вараксин, И. Н. Огородников [и др.] // Поверхность: рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2001. — Т. 5. — С. 66–73.
424. Колмогоров Ю. Н., Вараксин А. Н. Программа MOLSTAT для расчета характеристик структурных дефектов в ионных кристаллах // Журнал структурной химии. — 1991. — Т. 32, № 4. — С. 162–165.
425. Stoneham A. M. Handbook of potentials: I. Ionic crystals : Harwell Report. — Harwell : Atomic Energy Research Establishment, 1985. — V. AERE-R9598. — 153 p.
426. Собственные дефекты в оксиде бериллия: расчет энергетических характеристик и искажений решетки / А. Н. Кислов, А. В. Кружалов, А. Н. Вараксин, В. Г. Мазуренко // Физика твердого тела. — 1991. — Т. 33, № 10. — С. 2932–2937.
427. Stoneham A. M., Sangster M. L. J. The diffusion of ions with multiple valence. The oxidation of transient metal alloys // Phil. Mag. B. — 1985. — V. 52, № 3. — P. 717–727.
428. Оптическое поглощение кристаллов BeO в диапазоне 1.5–9.5 эВ / И. Н. Анцыгин, К. Н. Гиниятуллин, С. В. Горбунов [и др.] // Тез. докл. VII Всесоюзн. конференции

- по физике вакуумного ультрафиолета и его взаимодействию с веществом (ВУФ-86) (Эзерниеки, 5-7 Мая, 1986 г.). — Рига : Латв. ГУ им. П. Стучки, 1986. — С. 25.
429. Радиационно-оптическая устойчивость кристаллов оксида бериллия / И. Н. Анцыгин, К. Н. Гиниятулин, С. В. Горбунов [и др.] // Состояние и перспективы разработки и применения скинтилляторов и скинтилляционных детекторов в XII пятилетке. Тез. док. IX Всесоюз. конференции «Скинтилляторы-86» (Харьков, 17-19 Сентября, 1986 г.). — Черкассы : ВНИИ монокристаллов, ОНИИТЭ-ХИМа, 1986. — С. 33.
  430. Жураковский А. П. Исследование радиационной стойкости ионных кристаллов через стабильность их рентгеновского излучения // Электронные возбуждения и дефекты в ионных кристаллах. — Тарту : ИФАН ЭССР, 1979. — Т. 49. — С. 140-144.
  431. Жураковский А. П., Кружалов А. В., Саар А. М.-Э. Перенос энергии в монокристаллах BeO при облучении ультрамягким рентгеновским излучением // Физика твердого тела. — 1982. — Т. 24, № 6. — С. 1900-1901.
  432. Горбунов С. В. Наведенное оптическое поглощение в кристаллах BeO. — Свердловск: Урал. политехн. ин-т., 1984. — 5 с. — Деп. в ВИНТИ 28.05.84, № 3259-B84.
  433. Norgett M. J., Stoneham A. M., Pathak A. P. Electronic structure of the  $V^-$  centre in MgO // J. Phys.: Condens. Matter. — 1977. — V. 10, № 4. — P. 555-565.
  434. Schirmer O. F. Small polaron aspects of defects in oxide materials // J. Physique Colloq. C-6. — 1980. — V. 41, № 7. — P. 479-484.
  435. Schirmer O. F., Koidl P., Reik H. G. Bound small polaron optical absorption in  $V^-$  type centers in MgO // Phys. Status Solidi (b). — 1974. — V. 62. — P. 385-391.
  436. Shluger A. L., Kotomin E. A., Kantorovich L. N. Quantum-chemical simulation of impurity induced trapping of a hole:  $Li^0$ -centre in MgO // J. Phys.: Condens. Matter. — 1986. — V. 19, № 22. — P. 4183-4199.
  437. Поляроны / под ред. Ю. А. Фирсова. — М. : Наука, 1975. — 423 с.
  438. Bartram R. H., Swenberg C. E., Fournier J. T. Theory of trapped-hole centers in aluminum oxide // Phys. Rev. A. — 1965. — V. 139, № 3. — P. 941-952.
  439. Hughes A. E., Henderson B. Color centres in simple oxide // Point defects in solids. — NY; London : Plenum Press, 1977. — P. 381-490.
  440. Henderson B. Trapped hole centres in the alkaline earth oxides // J. Phys.: Condens. Matter. — 1976. — V. 9, № 20. — P. L579-L584.
  441. Creation and optical properties of stable and metastable hole-trapped centres in beryllium oxide / S. V. Gorbunov, V. Y. Ivanov, I. N. Antsigin [et al.] // Lattice defects in ionic materials. Proc. VI Europhysical topical conference. — Groningen, 1990. — P. 358-359.
  442. Pigg J. C., Garrison A. K., Austerman S. B. Radiation damage in beryllium oxide single crystals // J. Nucl. Mater. — 1973. — V. 49, № 1. — P. 67-74.
  443. Оптические характеристики  $F^+$ -центров в оксиде бериллия / С. В. Горбунов, К. Н. Гиниятулин, А. В. Кружалов [и др.] // Физика твердого тела. — 1986. — Т. 28, № 2. — С. 606-608.

444. Chen Y., Williams R. T., Sibley W. Defect cluster centers in MgO // Phys. Rev. — 1969. — V. 182, № 3. — P. 960–964.
445. Lee K. H., Crawford J. H. J. Additive coloration of sapphire // Appl. Phys. Lett. — 1978. — V. 33, № 4. — P. 273–275.
446. Дяткина М. Е. Основы теории молекулярных орбиталей. — М. : Наука, 1975. — 190 с.
447. Хамермеш М. Теория групп и ее применение к физическим проблемам. — М. : Мир, 1966. — 588 с.
448. Harker A. H. F<sup>+</sup>-centers in wurtzite lattice I. The effects of host lattice covalence // J. Phys.: Condens. Matter. — 1976. — V. 9. — P. 3141–3151.
449. Harker A. H. F<sup>+</sup>-centers in wurtzite lattice II. Zinc oxide, zinc sulphide and beryllium oxide // J. Phys.: Condens. Matter. — 1978. — V. 11, № 6. — P. 1059–1065.
450. Собельман И. И. Введение в теорию атомных спектров. — М. : Наука, 1977. — 320 с.
451. Kappers L. A., Kroes R. L., Hansley E. B. F<sup>+</sup>- and F-centers in magnesium oxide // Phys. Rev. B: Cond. Matter. — 1970. — V. 1, № 10. — P. 4151–4157.
452. Kemp J. C., Zinker W. M., Hansley E. B. Evidence for the photoreaction F<sup>+</sup> ↔ F in CaO:Ca // Phys. Lett. A. — 1967. — V. 25, № 1. — P. 43–44.
453. Lee K. H., Crawford J. H. Luminescence of the F-center in sapphire // Phys. Rev. B: Cond. Matter. — 1979. — V. 19, № 6. — P. 3217–3221.
454. Спрингис М. Е. Дефекты решетки и люминесценция монокристаллов α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. II. О природе люминесценции аддитивно-окрашенных кристаллов // Изв. АН Латв.ССР. Сер. физ. и техн. наук. — 1979. — Т. 6. — С. 22–23.
455. Bates J. B., Wood R. F. High temperature luminescence spectra from F-centers in CaO // Solid State Commun. — 1975. — V. 17. — P. 201–204.
456. Гиниятулин К. Н., Кружалов А. В., Маслов В. А. Рентгенолюминесценция монокристаллов BeO // Спектроскопия щелочно-галлоидных и оксидных кристаллов. — Свердловск : УНЦ АН СССР, 1980. — С. 35–37.
457. Электронные возбуждения и люминесценция оксида бериллия / А. В. Кружалов, Н. В. Андреев, К. Н. Гиниятулин, С. В. Горбунов // Химия твердого тела : межвуз. сб. научн. тр. — Свердловск : УПИ им. С. М. Кирова, 1983. — Т. 6. — С. 57–71.
458. Grase K. W., Gammage R. B. Improvements in the use of ceramic BeO for TLD // Health Phys. — 1975. — V. 29, № 5. — P. 739–746.
459. Hobzová L. Improved band model of BeO ceramics // Phys. Status Solidi (a). — 1980. — V. 60, № 2. — P. K207–K209.
460. A model for low temperature luminescence in lithium- and sodium doped beryllium oxide single crystals / D. W. Cooke, M. S. Jahan, Ch. Alexander, Jr., B. V. Shulgin // J. Appl. Phys. — 1985. — V. 58, № 6. — P. 2302–2307.
461. Scarpa G., Benicasa G., Geravolo L. Beryllium oxide thermoluminescence applied to radiation dosimetry // Proc. Symp.

- Dosim. Agr. Ind. Biol. and Med. IAEA (Vienna, 1972). — Т. IAEA-SM-160/39. — Vienna : IAEA, 1973. — Р. 207–214.
462. Времяразрешенная спектроскопия природных и синтетических кристаллов BeO / В. Ю. Иванов, В. А. Пустоваров, А. В. Кружалов [и др.] // Поверхность: рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2010. — № 8. — С. 58–61.
463. Горбунов С. В., Антонов Р. Г. Рентгенолюминесценция и ТСЛ аддитивно-окрашенной керамики BeO // Тез. докл. IV Всесоюз. совещания по химии твердого тела. — Т. 2. — Свердловск, 1985. — С. 67.
464. Горбунов С. В., Кружалов А. В., Шульгин Б. В. Рентгенолюминесценция и ТСЛ аддитивно-окрашенных кристаллов BeO // Тез. докл. V Всесоюз. симп. по люминесц. приемникам и преобразователям ионизирующего излучения. — Таллин, 1985. — С. 69–70.
465. Люминесценция F-центров в оксиде бериллия / С. В. Горбунов, А. Р. Волков, А. В. Кружалов [и др.] // Тез. докл. XXX Всесоюз. совещ. по люминесценции. — Ровно, 1984. — С. 123.
466. Luminescence excitation of colour centers in beryllium oxide / S. V. Gorbunov, V. Yu. Ivanov, A. V. Kruzhalov [et al.] // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. — 1987. — V. 261. — P. 148–149.
467. Огородников И. Н., Кружалов А. В., Шульгин Б. В. Влияние изовалентных примесей металлов на люминесцентно-оптические свойства кристаллов BeO / Урал. политехн. ин-т. — Свердловск, 1987. — 33 с. — Деп. в ВИНТИ 20.11.87, № 8238-B87.
468. Ogorodnikov I. N., Kruzhalov A. V. Origin of short-wavelength luminescence and point defects in beryllium oxide // J. Lumin. — 1997. — V. 72–74. — P. 701–702.
469. Ogorodnikov I. N., Kruzhalov A. V., Ivanov V. Y. Mechanisms of fast UV-scintillations in oxide crystals with self-trapped excitons // Proc. of Int. Confer. "Inorganic scintillators and their applications, SCINT95"(Delft, The Netherlands, Aug. 28–Sept. 1, 1995). — Delft, The Netherlands : Delft University Press, 1996. — P. 216–219.
470. Time-resolved spectroscopy of self-trapped excitons in oriented BeO crystals under X-ray and VUV-excitations / V. A. Pustovarov, V. Yu. Ivanov, A. V. Kruzhalov [et al.] // SCINT99. Proceedings of the International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications (Moscow, Russia, August 16–20, 1999). — М. : MSU, 2000. — P. 266–271.
471. Ogorodnikov I. N., Petrenko M. D., Ivanov V. Y. Low-temperature luminescence and thermoluminescence from BeO:Zn single crystals // Opt. Mater. — 2016. — V. 62. — P. 219–226.
472. Особенности электронных возбуждений в кристаллах BeO-Zn / В. Ю. Иванов, И. Н. Анцыгин, С. В. Горбунов [и др.] // Опт. и Спектроск. — 1988. — Т. 64, № 4. — С. 945–947.
473. Центры окраски в нейтронно-облученных кристаллах оксида бериллия / И. Н. Анцыгин, С. В. Горбунов, А. В. Кружалов [и др.] // Тез. докл. VI. Всесоюз. конф. по

- радиац. физ. химии ионных кристаллов. — Т. 2. — Рига : ИФ АН Латв.ССР, 1986. — С. 359–360.
474. Анцыгин И. Н., Горбунов С. В., Кудяков С. В. Агрегатные центры в кристаллах оксида бериллия при высоких флюенсах нейтронного облучения // Физика твердого тела и новые области ее применения : Тез. докл. II Респ. конференции. — Караганда, 1990. — С. 184.
  475. Smakula A. Über erregung und entfärbung lichtelektrisch leitender alkalihalogenide // Zeitschrift für Physik. — 1930. — V. 59, №9–10. — P. 603–614.
  476. Stoneham A. M. Theory of Defects in Solids: Electronic Structure of Defects in Insulators and Semiconductors. — NY : Oxford University Press, 1975. — 976 p.
  477. Эварестов Р. А., Котомин Е. А., Ермошкин А. Н. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах. — Рига : Зинатне, 1983. — 287 с.
  478. Ермошкин А. Н., Эварестов Р. А. Электронная структура кубических оксидов и точечных дефектов в них // Точечные дефекты и люминесценция в кристаллах оксидов : межвуз. сб. научн. тр. — Рига : Латв. ГУ им. П. Стучки, 1981. — С. 3–22.
  479. Соболев А. Б., Лобач В. А., Шульгин Б. В. Электронная структура электронных и дырочных центров в оксидах MgO, CaO и SrO. — Свердловск : Урал. политехн. ин-т, 1984. — 30 с. — Деп. в ВИНТИ : 574-B85.
  480. Электронные В-, Al- и Zn- центры захвата в оксиде бериллия / А. В. Кружалов, В. А. Лобач, И. Р. Рубин [и др.]; Урал. политехн. ин-т. — Свердловск, 1987. — 11 с. — Деп. в ВИНТИ 07.05.87, № 3267-B87.
  481. Электронные и дырочные дефекты в оксиде бериллия / А. В. Кружалов, В. А. Лобач, И. Н. Огородников [и др.] // Тез. докл. VI Всесоюзн. конференции по радиационной физике и химии ионных кристаллов (Рига, 9–11 октября, 1986). — Т. 2. — Рига-Саласпилс : ИФ АН Латвийской ССР, 1986. — С. 398.
  482. Brescansin L. M., Ferreira L. G. Crystalline cluster model for ionic solids NaCl // Phys. Rev. B: Cond. Matter. — 1979. — V. 20, № 8. — P. 3415–3421.
  483. Chermette H., Pedrini C. Calculation of adiabatic potential energy surface of cut in sodium chloride lattice in the Ag subspace incidence of copper chlorine distance of the electronic structure // J. Chem. Phys. — 1982. — V. 77, № 5. — P. 2460–2465.
  484. Guimaracs P. S. Deep impurities: A crystalline cluster approach // J. Phys.: Condens. Matter. — 1984. — V. 17. — P. 1685–1693.
  485. Соболев А. Б., Лобач В. А., Шульгин Б. В. Электронная структура F<sup>+</sup>- и F-центров в MgO // Физика твердого тела. — 1985. — Т. 27, № 10. — С. 2931–2933.
  486. Соболев А. Б., Лушников П. В., Горбунов С. В. Параметры основного состояния F-центра в BeO // Физика твердого тела. — 1992. — Т. 34, № 10. — С. 3281–3283.
  487. Автолокализованные экситоны в Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / А. И. Кузнецов, В. Н. Абрамов, Н. С. Роозе, Т. И. Савихина // Письма в ЖЭТФ. — 1978. — Т. 28, № 10. — С. 652–655.
  488. Becker K., Cheka J. S., Oberhofer M. Thermally stimulated exoelectron emission, thermoluminescence and

- impurities in LiF and BeO // *Health Phys.* — 1970. — V. 19. — P. 391–403.
489. Bulur E. More on the TR-OSL signal from BeO ceramics // *Radiat. Meas.* — 2014. — V. 66. — P. 12–20.
490. Bulur E., Yeltik A. Optically stimulated luminescence from BeO ceramics: An LM-OSL study // *Radiat. Meas.* — 2010. — V. 45, № 1. — P. 29–34.
491. Gammage R. B., Garrison A. K. Investigation of EPR, TLD and TSEE of BeO ceramic // *Proc. 4th Int. Confer. Lumin. Dosimetry (Krakow, Poland, 1974)*. — V. 1. — Krakow, 1974. — P. 263–281.
492. Gammage R. B., Simpkin D. J., Garrison A. K. Dependence of thermoluminescence and exoelectron emission on the ceramic character of BeO // *Radiat. Eff.* — 1976. — V. 29, № 2. — P. 171–176.
493. Gartia R. K., Singh S. S., Mazumdar P. S. Determination of the activation energy of thermally stimulated luminescence // *Phys. Status Solidi (a)*. — 1989. — V. 114, № 1. — P. 407–411.
494. Hobzová L. UV-induced thermoluminescence in BeO // *Proc. 4th Int. Confer. Luminescence Dosimetry (Krakow, Poland, August, 1974)*. — Krakow, 1974. — P. 1081–1089.
495. Kinetics parameters in BeO thermoluminescent material / C. Bacci, P. Bernardini, A. Damilano [et al.] // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 1989. — V. 22, № 11. — P. 1751–1757.
496. Ogorodnikov I. N., Kruzhalov A. V., Kuznetsov A. Yu. Thermoluminescence, point defects and recombination processes in BeO and LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> single crystals // *Radiat. Protect. Dosimetry*. — 1996. — V. 65, №1–4. — P. 109–112.
497. Scarpa G. The dosimetric use of beryllium oxide as a thermoluminescent materials: A preliminary study // *Phys. Med. Biol.* — 1970. — V. 15, № 4. — P. 667–672.
498. Spurný F., Hobzova L. A band model of energy levels and thermoluminescence mechanism in BeO-ceramics // *Radiochem. Radional. Lett.* — 1977. — V. 29, № 5. — P. 287–296.
499. Tochilin E., Goldstein N., Miller W. G. Beryllium oxide as a thermoluminescence dosimeter // *Health Physics*. Pergamon Press. — 1969. — V. 16, № 1. — P. 1–7.
500. Yasuno Y., Ikeda M., Yamashita T. Thermoluminescence dosimeter (TLD). V. Radiothermoluminescence of beryllium oxide // *Nat. Techn. Rept.* — 1975. — V. 21, № 3. — P. 356–366.
501. Влияние примесей на ТСЛ и радиационно-оптическую устойчивость BeO / А. В. Кружалов, И. Н. Анцыгин, К. Н. Гиниятулин [и др.] // Тез. докл. V Всесоюз. симпозиума по люминесцентным приемникам и преобразователям ионизирующего излучения (Таллин, 1985 г.). — Таллин : АН Эстонской ЭССР, 1985. — С. 70–71.
502. Гиниятулин К. Н., Кружалов А. В., Мазуренко В. Г. Рентгенолюминесценция и термостимулированная люминесценция монокристаллов окиси бериллия // Тез. докл. III Всесоюз. совещания по люминесцентным приемникам и преобразователям рентгеновского излучения. — Ставрополь, 1979. — С. 89–90.

503. Гиниятулин К. Н., Кружалов А. В., Огородников И. Н. Неизотермическая релаксация парамагнитных центров и природа пиков ТСЛ в кристаллах BeO // Тез. докл. V Всесоюз. совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов (Рига, 4–6 октября, 1983 г.). — Рига–Саласпилс : ИФ АН Латвийской ССР, 1983. — Т. 2. — С. 357–358.
504. Огородников И. Н., Кирпа В. И., Кружалов А. В. Особенности релаксационных процессов в дозиметрической области ТЛД BeO // Журнал технической физики. — 1991. — Т. 61, № 7. — С. 67–75.
505. Особенности рекомбинационных процессов в области дозиметрического пика ТСЛ в кристаллах BeO / И. Н. Огородников, А. В. Кружалов, А. А. Нагорный, Б. В. Шульгин // Тез. докл. VI Всесоюз. симпозиума по люминесцентным приемникам и преобразователям ионизирующих излучений (Львов, 26–28 августа, 1988 г.). — Львов : ЛГУ им. И. Франко, 1989. — С. 67.
506. Рекомбинационные процессы в оксиде бериллия в области основного дозиметрического пика ТСЛ / И. Н. Огородников, А. А. Нагорный, А. В. Кружалов, П. В. Завьялов // Радиационно-стимулированные процессы в широкощелевых материалах: сб. научн. тр. — Рига : ЛГУ им. П. Стучки, 1987. — С. 108–116.
507. Термоактивационный анализ и релаксация парамагнитных центров в кристаллах BeO / И. Н. Огородников, А. А. Нагорный, А. Ю. Баталов [и др.] // Тез. докл. VI Всесоюз. конференции по радиационной физике и химии ионных кристаллов (Рига, 9–11 октября, 1986). — Т. 2. — Рига–Саласпилс : ИФ АН Латвийской ССР, 1986. — С. 406–407.
508. Тале И. А. Термоактивационные процессы в конденсированном состоянии вещества, стимулированные перестройкой структуры // Точечные дефекты и люминесценция в кристаллах окислов : сб. научн. тр. — Рига : Латв. ГУ им. П. Стучки, 1981. — С. 47–56.
509. Тале И. А. Термостимулированная люминесценция LiF-Mg,Ti, возмущенная ионной подвижностью // Изв. АН СССР, сер. физич. — 1986. — Т. 50, № 3. — С. 556–562.
510. Канторович Л. Н., Шлюгер А. Л. Эффекты поляризации кристалла дефектами в расчетах потенциальных поверхностей термоактивационных процессов // Термоактивационная спектроскопия дефектов в ионных кристаллах : сб. научн. трудов. — Рига : Латв. ГУ им. П. Стучки, 1983. — С. 23–38.
511. Аномальное поведение BeO в температурных полях / А. В. Кружалов, И. Н. Огородников, И. Н. Анцыгин, Б. В. Шульгин // Тез. докл. VI Всесоюз. конференции по физике диэлектриков (Томск, 23–25 ноября, 1988 г.). — Томск : ТПИ им. С. М. Кирова, 1988. — С. 16–17.
512. Влияние состава флюса на радиационно-оптические свойства монокристаллов BeO / К. Н. Гиниятулин, А. В. Кружалов, В. А. Маслов, Б. В. Шульгин // Изв. АН СССР, сер. неорганич. матер. — 1983. — Т. 19, № 6. — С. 1014–1015.
513. Tomita A., Tsutsumi K. Thermoluminescence of BeO ceramics // Jpn. J. Appl. Phys. — 1979. — V. 18, № 2. — P. 397–398.
514. Огородников И. Н. Термостимулированная люминесценция кристаллов BeO легированных цинком // Химия твердого тела : межвуз. сб. научн. трудов. — Свердловск : УПИ



- им. С. М. Кирова, 1986. — Т. 9. — С. 151–152.
515. Baldereschi A. Theory of isoelectronic trap // J. Luminesc. — 1973. — V. 7, № 1. — P. 79–81.
516. Phillips J. C. Cancellation theorem for isoelectronic impurity binding energies // Phys. Rev. Lett. — 1969. — V. 22, № 7. — P. 285–287.
517. Laciš I. E., Valbis J. A. Vacuum-ultraviolet luminescence of Be-doped MgO epitaxial layers // Phys. Status Solidi (b). — 1979. — V. 95, № 1. — P. K21–K26.
518. Кярнер Т. Н., Малышева А. Ф., Тажигулов Б. Т. Поиск автолокализации электронов и дырок в кристаллах MgO, MgO-Be, MgO-Ca // Запоминающие среды на основе широкощелевых диэлектриков. — Тарту : ИФ АН ЭССР, 1984. — Т. 55. — С. 217–232.
519. Люминесценция и парамагнитные дефекты в монокристаллах MgO-Be / Т. Н. Кярнер, А. Ф. Малышева, А. А. Маарос [и др.] // Радиационное создание дефектов в твердых телах. — Тарту : ИФ АН ЭССР, 1985. — Т. 57. — С. 181–198.
520. Лехто Т. П., Семан В. О., Халдре Ю. Ю. ЭПР  $Mg^{+}$ -центров в рентгенизованных кристаллах SrO // Физика твердого тела. — 1984. — Т. 26, № 10. — С. 3042–3045.
521. Кярнер Т. Н. Термическая стабильность дырочных центров и дырочная рекомбинационная люминесценция MgO, CaO и SrO с различными примесями // Люминесценция и дефекты ионных кристаллов. — Тарту : ИФ АН ЭССР, 1977. — Т. 47. — С. 93–110.
522. Boas J. F., Clark M. J., Pilbrow J. R. EPR evidence for  $Mg^{+}$  ions in CaO // J. Phys.: Condens. Matter. — 1976. — V. 9. — P. 4053–4056.
523. Термостимулированная люминесценция монокристаллов MgO в области температур 4.2–600 К / Т. Н. Кярнер, А. Ф. Малышева, А. А. Маарос, В. В. Мюрк // Физика твердого тела. — 1980. — Т. 22, № 4. — С. 1178–1183.
524. Petrenko M. D., Ogorodnikov I. N., Ivanov V. Y. Thermoluminescence and low-temperature luminescence of beryllium oxide // Radiat. Meas. — 2016. — V. 90C. — P. 14–17.
525. Thermoluminescence of nonstoichiometric beryllium oxide crystals / M. D. Petrenko, I. N. Ogorodnikov, V. Y. Ivanov [et al.] // Изв. ВУЗов. Физика. — 2014. — Т. 57, №12/3. — С. 66–69.
526. Chen R. Glow curves with general order kinetics // J. Electrochem. Soc. — 1969. — V. 116, № 9. — P. 1254–1257.
527. Chen R. On the calculation of activation energies and frequency factors from glow curves // J. Appl. Phys. — 1969. — V. 40, № 2. — P. 570–585.
528. Radiative-optical properties of additively colored BeO crystals / V. Yu. Ivanov, S. V. Gorbunov, A. V. Kruzhalov [et al.] // Изв. ВУЗов. Физика. — 2006. — V. 49, №10 (Suppl.). — P. 316–319.
529. Термоактивационные и рекомбинационные процессы в легированных кристаллах оксида бериллия / И. Н. Огородников, А. В. Крузалов, А. А. Нагорный, Б. В. Шульгин ; Урал. политехн. ин-т. — Свердловск, 1987. — 18 с. — Деп. в ВИНТИ 20.05.87, № 3546-B87.
530. Chen Y., Trueblood D. L., Schow O. E. Color centers in

- electron irradiated MgO // J. Phys.: Condens. Matter. — 1970. — V. 13, № 12. — P. 2501–2506.
531. Sibley W. A., Chen Y. Radiation damage in MgO // Phys. Rev. — 1967. — V. 160, № 3. — P. 712–716.
532. Arnold G. W., Compton W. D. Threshold energy for lattice displacement in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Phys. Rev. Lett. — 1960. — V. 4, № 2. — P. 66–68.
533. Уоткинс Д. Дефекты решетки в соединениях  $A^{II}-B^{VI}$  // Точечные дефекты в твердых телах. — Т. 9. — М. : Мир, 1979. — С. 221–249.
534. Henderson B., Bowen D. H. Radiation damage in MgO. 1. Dose dependence of reactor damage // J. Phys.: Condens. Matter. — 1971. — V. 4, № 12. — P. 1487–1495.
535. Itoh N., Tanimura K. Radiation effects in ionic solids // Rad. Eff. — 1986. — V. 98. — P. 269–287.
536. Henderson B., King R. D. Dose dependence of F-centre production by fast neutrons in MgO // Phil. Mag. — 1966. — V. 13, № 126. — P. 1149–1156.
537. Tench A. J., Duck M. J. Radiation damage in oxides. 1. Defect formation in MgO // J. Phys.: Condens. Matter. — 1973. — V. 6, № 7. — P. 1134–1147.
538. Sharp J. V., Rumaby D. Electron irradiation damage in magnesium oxide // Rad. Eff. — 1973. — V. 17, № 1–2. — P. 65–68.
539. Abraham M. M., Chen Y., Unruh W. P. Formation and stability of  $V^{-}$ - and  $V_{Al}$ -centers in MgO // Phys. Rev. B: Cond. Matter. — 1974. — V. 9, № 4. — P. 1842–1852.
540. Role of hydrogen and deuterium on the  $V^{-}$ -center formation in MgO / Y. Chen, M. M. Abraham, L. C. Templeton [et al.] // Phys. Rev. B: Cond. Matter. — 1975. — V. 11, № 2. — P. 881–890.
541. Evans B. D., Comas J., Malmberg P. R. Coloration induced in MgO by 20 MeV  $Ne^{+}$  bombardment // Phys. Rev. B: Cond. Matter. — 1972. — V. 6, № 6. — P. 2453–2462.
542. Валбис Я. А., Спрингис М. Е. Исследования точечных радиационных дефектов в кристаллах лейкосапфира (краткий обзор) // Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах : межвуз. сб. научн. тр. — Рига : Латв. ГУ им. П. Стучки, 1980. — С. 3–11.
543. Anisotropy in the scattering of thermal neutrons in crystalline moderators-beryllium oxide / A. N. Verma, B. Verma, F. Ahmed, L. S. Kothari // Nucl. Sci. and Eng. — 1982. — V. 80, № 2. — P. 329–333.
544. Hickman B. S., Pryor A. V. The effect of neutron irradiation on beryllium oxide // J. Nucl. Mater. — 1964. — V. 14. — P. 96–110.
545. Troup G. J., Thyer J. R. W. Electron spin resonance in neutron-irradiated polycrystalline beryllium oxide // Proc. Phys. Soc. — 1962. — V. 79. — P. 409–415.
546. Walker D. C. Electron irradiation of beryllium oxide // J. Nucl. Mater. — 1964. — V. 14, № 2. — P. 195–202.
547. Walker D. G., Mayer R. M., Hickman B. S. X-ray diffraction studies of irradiation beryllium oxide // J. Nucl. Mater. — 1964. — V. 14, № 2. — P. 147–158.

548. Кинчин Г. Н., Пиз П. С. Смещение атомов в твердых телах под действием излучения // Усп. физ. наук. — 1956. — Т. XL, № 4. — С. 590–615.
549. Гаврилов Ф. Ф. Действие излучения на материалы : учебн. пособие. — 2-е изд. — Свердловск : УПИ им. С. М. Кирова, 1981. — 87 с.
550. Маклецов А. А., Улманис У. А., Шлихта Г. А. Расчеты эффективного сечения образования смещенных атомов ударным механизмом при электронном, нейтронном и гамма-облучении : препринт. — Саласпилс : Институт физики АН Латвийской ССР, 1984. — 33 с.
551. Миронова Н. А., Улманис У. А. Радиационные дефекты и ионы металлов группы железа в оксидах. — Рига : Зинатне, 1988. — 204 с.
552. Томсон М. Дефекты и радиационные повреждения в металлах. — М. : Мир, 1971. — 367 с.
553. Машкович В. П. Защита от ионизирующих излучений : справочник. — 3-е изд., перераб. и доп. — М. : Энергоатомиздат, 1982. — 296 с.
554. Динс Д., Виньярд Д. Радиационные эффекты в твердых телах. — М. : Иностран. Лит., 1960. — 243 с.
555. The calculated defect structure of ZnO / W. C. Mackrodt, R. F. Stewart, J. C. Campbell, I. H. Hillier // J. Phys. Colloq. — 1980. — V. 41, №7-C6. — P. 64–67.
556. Catlow C. R. A. Mott–Littleton calculations in solid-state chemistry and physics // J. Chem. Soc. Faraday Trans.. — 1989. — V. 85, № 5. — P. 335–340.
557. Mackrodt W. C., Stewart R. F. Defect properties of ionic solids. III. The calculation of the point-defect structure of the alkaline-earth oxides and CdO // J. Phys.: Condens. Matter. — 1979. — V. 12, № 23. — P. 5015–5036.
558. Peculiarities of a radiation defect creation in beryllium oxide crystals / S. V. Kudyakov, I. N. Antsigin, S. V. Gorbunov, A. V. Kruzhalov // Radiat. Eff. Defect. Solid. — 1995. — V. 136. — P. 221–225.
559. Radiation damage of BeO-scintillators under neutron irradiation / I. N. Ogorodnikov, I. N. Antsigin, K. V. Bautin, A. V. Kruzhalov // Proc. of the International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications (Shanghai, China, September 22–25, 1997). — Shanghai, China : CAS, Shanghai Branch Press, 1998. — P. 131–134.
560. Спектрально-люминесцентные свойства облученных нейтронами кристаллов оксида бериллия / И. Н. Анцыгин, С. В. Горбунов, А. В. Кружалов, С. В. Кудяков // Журнал прикладной спектроскопии. — 1992. — Т. 56, № 3. — С. 411–414.
561. Radiation damage of BeO-scintillators under neutron irradiation / I. N. Ogorodnikov, I. N. Antsigin, K. V. Bautin, A. V. Kruzhalov // Book of abstracts "Int. Confer. on inorganic scintillators and their applications – SCINT'97"(Sept. 22–25, 1997, Shanghai, China). — Shanghai : Shanghai Institute of Ceramics, 1997. — P. 83.
562. Образование, накопление и отжиг радиационных дефектов катионной подрешетки оксида бериллия / И. Н. Анцыгин, С. В. Горбунов, А. В. Кружалов, П. И. Новиков // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по физике и химии неоргани-

- ческих материалов. — Рига, 1989. — С. 335–336.
563. Gammage R. B., Garrison A. K. Trapping centres and activators in Thermalox BeO // Proc. 4th. Int. Symp. Exoelectron Emission and Dosimetry. — Czech. Acad. Sci. and AEC, 1973. — P. 93–95.
564. Gammage R. B., Cheka J. S. Operational difficulties with ceramic BeO TLD // Proc. 5th. Int. Confer. Lumin. Dosimetry (San-Paulo, 1976). — San-Paulo, 1977. — P. 68–74.
565. Кружалов А. В., Мазуренко В. Г., Шульгин Б. В. О природе «ложной» люминесценции тл-дозиметров на основе оксида бериллия // Тез. докл. IV Всесоюзн. симп. по люмин. приемникам. и преобразователям рентгеновского излучения. — Иркутск : Иркутский ГУ, 1982. — С. 90.
566. Thermally induced optical scintillations from single crystals of unirradiated BeO:Li and BeO:Na / D. W. Cooke, D. Lianos, E. Gavathas [et al.] // Ferroelectrics. — 1984. — V. 59, №3–4. — P. 187–195.
567. Cooke D. W., Jahan M. S., Alexander Jr. C. Scintillation activity in an unirradiated single crystal of 3-hydroxyxanthine // Health Physics. Pergamon Press. — 1976. — V. 31, № 11. — P. 465–467.
568. Cooke D. W., Khan S. M., Alexander Jr. C. Optical spectroscopy of scintillations occurring in unirradiated glycine and triglycine sulfate: L-alanine // Phys. Rev. B: Cond. Matter. — 1973. — V. 21, № 9. — P. 4166–4169.
569. Огородников И. Н. Влияние температурных градиентов на термостимулированные явления в оксиде бериллия / Урал. политехн. ин-т. — Свердловск, 1987. — 12 с. — Деп. в ВИНТИ 03.11.87, № 7704-B87.
570. Kalinowski J., Dreger Z. Simple model for pyroelectric luminescence // Phys. Rev. B: Cond. Matter. — 1987. — V. 36, № 15. — P. 7840–7848.
571. Nelson M. C., Hanson D. M., Patel J. S. The phenomenon of pyroelectric luminescence // Chem. Phys. — 1987. — V. 116, № 3. — P. 311–318.
572. Кузнецов В. Н., Климовский А. О., Лисаченко А. А. Поверхностная люминесценция BeO // Поверхность : физика, химия, механика. — 1986. — Т. 11. — С. 99–103.
573. Кузнецов В. Н., Скалецкая Т. К., Лисаченко А. А. Воздействие ультрафиолетового облучения на адсорбционные и каталитические свойства BeO // Журн. физич. химии. — 1980. — Т. 54, № 10. — С. 2596–2599.
574. Кузнецов В. Н., Скалецкая Т. К., Лисаченко А. А. Фотоактивированные реакции кислорода и окислов азота на BeO и их спектральные проявления // Кинетика и катализ. — 1985. — Т. 26, № 2. — С. 368–372.
575. Brunsmann U., Scharmann A., Wiessler V. New results on the energy distributions of the TSEE from BeO // Proc. 5th Int. Symp. Exoelectron Emission and Dosimetry (Zvikov, Poland, Sept. 28 – Oct. 1 1976). — Giessen, 1976. — P. 283–287.
576. Мильман И. И., Минц Р. И., Дубицкий Л. М. Применение экзoeлектронной эмиссии в дозиметрии ионизирующего излучения и нейтронов // Зарубежная радиоэлектроника. — 1975. — Т. 1. — С. 113–132.

577. Holzapfel G., Kramer J. Exoelectron emission von beryllium oxid // Proc. 4th. Czech. Conf. Exoelectron and Vac. Phys. — Prague, 1968. — P. 388–394.
578. Energy measurement of exoelectrons / K. B. S. Murthy, C. M. Sunta, D. T. Khatri, G. E. Prasad // J. Phys. E: Sci. Instrum. — 1985. — V. 18. — P. 350–353.
579. Kortov V. S. Veränderung der energie und intensität der exoelectron von BeO // Phys. Status Solidi (a). — 1973. — V. 19, № 1. — P. 59–66.
580. Kortov V. S., Shaljamin A. L., Gaprindashvily A. Y. Über die rolle der F- und F'-zentren in der exoemission von BeO // Phys. Status Solidi (a). — 1973. — V. 17, № 1. — P. K33–K36.
581. Peterson D. D. Energy spectrum of thermally stimulated exoelectrons from BeO // Phys. Status Solidi (a). — 1973. — V. 19, № 1. — P. K47–K50.
582. Mitrikov M. P., Lesz J. Energy distribution of photostimulated exoelectron from beryllium oxide at low temperatures after electron bombardment // Bulg. J. Phys. — 1981. — V. 8, № 4. — P. 415–419.
583. Слесарев А. И., Кортон В. С. Аномальная экзоэмиссия BeO, стимулированная лазерным излучением // Письма в ЖТФ. — 1976. — Т. 2, № 16. — С. 755–756.
584. Euler M., Scharmann A. Thermally stimulated exoelectron emission (TSEE) of BeO: Excitation by low energy electron impact // Z. Physik B. — 1976. — V. 25. — P. 313–317.
585. Euler M., Scharmann A. Thermally stimulated exoelectron emission (TSEE) of BeO layers. Auger electron spectroscopy investigations // Phys. Status Solidi (a). — 1976. — V. 34, № 1. — P. 297–306.
586. Mitrikov M. P., Dimitrov D. A. Thermostimulated exoelectron emission from beryllium oxide after ultraviolet and laser light irradiation // Bulg. J. Phys. — 1982. — V. 9, № 1. — P. 76–80.
587. Scharmann A., Schmirler G. Influence of pyroelectric properties on the thermally stimulated exoelectron emission (TSEE) of BeO // Phys. Status Solidi (a). — 1986. — V. 97, № 1. — P. 265–274.
588. Слесарев А. И., Кружалов А. В., Маслов В. А. Экзоэмиссионная топография поверхности монокристаллов окиси бериллия // Изв. АН СССР, сер. физич. — 1982. — Т. 46, № 12. — С. 2364–2366.
589. Nagpal J. S., Gammage R. B. Absorbed gases, atmospheric and temperature effects on TSEE from BeO // Radiat. Eff. — 1974. — V. 20, № 4. — P. 215–221.
590. Siegel V., Kirchner H. H. Oberflächeneffekte bei der exoelektronen emission von BeO keramiken // PTB-Mitt. — 1979. — V. 89, № 3. — P. 157–162.
591. Siegel V., Kirchner H. H. The influence of the ambient atmosphere on the TSEE of ceramic BeO // Phys. Status Solidi (a). — 1981. — V. 63, № 2. — P. 481–485.
592. Siegel V., Rasp W., Kirchner H. H. Adsorption-induced exoelectron maximum of BeO ceramics // Phys. Status Solidi (a). — 1979. — V. 51, № 1. — P. 123–130.
593. Ерматов С. Е., Кошеров Т. С. Исследование центров адсорбции BeO

- и влияние плазмы ВЧ-разряда на ее адсорбционную способность // Изв. АН Каз. ССР, сер. физ.-мат. — 1974. — Т. 2. — С. 29–34.
594. Ерматов С. Е., Мосленко Г. А. Изучение кинетики адсорбции кислорода и аммиака на  $\text{BeO}$ , подвергнутой реакторному облучению // Теплофизика и радиационная физика. — Тр. Казах. республ. конфер. (Алма-Ата, 1975) Т. 2. — Алма-Ата, 1979. — С. 184–186.
595. Ерматов С. Е., Тусеев Т. Радиационная адсорбция кислорода и водорода на поверхности окиси бериллия // Журн. физ. химии. — 1980. — Т. 54, № 10. — С. 2528–2531.
596. Кошеров Т. С. Влияние радиации на образование активных центров адсорбции в  $\text{BeO}$  // Вопросы физики твердого тела и оптики : тематич. сб. Минпросв. Каз. ССР. — Алма-Ата, 1982. — С. 32–35.
597. Кошеров Т. С., Аксенова Т. И. Закономерности адсорбции молекул кислорода, водорода и метанола на поверхности облученного оксида бериллия // Журн. физ. хим. — 1988. — Т. 762, № 12. — С. 3283–3286.
598. Кортон В. С., Слесарев А. И., Попов В. В. Термостимулированная экзоэлектронная эмиссия окиси бериллия в сверхвысоком вакууме // Радиационно-стимулированные явления в твердых телах : межвуз. сб. — Свердловск : УПИ им. С. М. Кирова, 1979. — С. 73–77.
599. Спонтанная экзоэмиссия электронов и фотонов монокристаллов  $\text{BeO}$  / В. С. Кортон, А. И. Слесарев, А. В. Кружалов [и др.] // Украинский физический журнал. — 1982. — Т. 27, № 8. — С. 1253–1255.
600. Розенман Г. И., Бойкова Е. И. Ориентационная зависимость экзоэлектронной эмиссии при фазовых переходах в титанате бария // Физика твердого тела. — 1978. — Т. 20, № 8. — С. 2498–2500.
601. Термостимулированная электронная эмиссия ниобата лития / В. С. Кортон, К. К. Шварц, А. Ф. Зацепин [и др.] // Физика твердого тела. — 1979. — Т. 21, № 6. — С. 1897–1899.
602. Розенман Г. И., Бойкова Е. И. Униполярная эмиссия Малтера в условиях пироэлектрического эффекта в  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  // Физика твердого тела. — 1979. — Т. 21, № 6. — С. 1888–1891.
603. Kriegseis W., Scharmann A., Schmirler G. Relevance of sorbtion to the TSEE yeild in  $\text{BeO}$  // Radiat. Protect. Dosimetry. — 1983. — V. 4, №3–4. — P. 223–227.
604. Желудев И. С. Электрические кристаллы. — М. : Наука, 1979. — 200 с.
605. Ролов Б. Н., Ивин В. А., Кузовов В. Н. Статистика и кинетика фазовых переходов в твердом теле. — Рига : Зинатне, 1979. — 179 с.
606. Термостимулированное спонтанное излучение радиоволн оксидом бериллия / А. В. Кружалов, В. Г. Мазуренко, В. А. Маслов, Б. В. Шульгин // Журнал технической физики. — 1983. — Т. 53, № 11. — С. 2237–2238.
607. Регистрация импульсного электромагнитного излучения в диапазоне радиочастот при нагревании периклаза и технического стекла / С. М. Бреховских, А. А. Воробьев, Е. К. Завадовская [и др.] // Изв. вузов: физика. — 1977. — Т. 179, № 4. — С. 124–131.

608. Чудновский В. М., Холодкович Е. Д. Теория сверхизлучательных лавин радиоволнового диапазона // Физика твердого тела. — 1982. — Т. 24, № 4. — С. 1118–1123.
609. Воробьев А. А., Сальников В. Н., Коровкин М. В. Наблюдение радиоимпульсов при нагревании кристаллов и минералов в вакууме // Изв. вузов: физика. — 1975. — Т. 158, № 7. — С. 59–64.
610. Берча Д. М. Фонон-дефектное взаимодействие в кристаллах пироэлектриков // Украинский физический журнал. — 1976. — Т. 21, № 8. — С. 1360–1364.
611. Вугмейстер Б. В., Глинчук М. Д. Особенности кооперативного поведения параэлектрических дефектов в сильно поляризуемых кристаллах // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 1978. — Т. 79, № 3. — С. 947–952.
612. Гуревич Ю. А., Харкац Ю. И. Индуцированные электрическим полем фазовые переходы в суперионных кристаллах // ДАН СССР. — 1977. — Т. 236, № 2. — С. 332–335.
613. Сабурова Р. В. К теории электродипольного упорядочения примесных туннелирующих центров в кристаллах // Физика твердого тела. — 1979. — Т. 21, № 2. — С. 606–607.
614. Харкац Ю. И. Бипереходы в двухуровневых разупорядочивающихся системах // ДАН СССР. — 1977. — Т. 235, № 1. — С. 82–85.
615. Зазубович С., Нагирный В., Соовик Т. Новая нецентральная система — рутеподобные ионы в щелочно-галлоидных кристаллах // Изв. АН ЭССР, сер. физика, математика. — 1987. — Т. 36, № 4. — С. 373–383.
616. Мазуренко В. Г. Динамика решетки оксида бериллия // Оптическая и ИК спектроскопия стекла и природных минералов. — Свердловск, 1980. — С. 42–45.
617. Bunde A. Microscopic approach to the statics and dynamics of solid electrolytes near the phase transition // Z. Phys. B. — 1980. — V. 36, № 3. — P. 251–261.
618. Gobrecht H., Hofmann D. J. Erhöhtes energie-auflösungsvermögen bei der haftstellen spektroskopie durch anwendung der fraktiometren glow-techic // Phys. Kondens. Mater. — 1966. — V. 5, № 1. — P. 39–47.
619. Тале И. А. Термоактивационная спектроскопия люминесцирующих твердых тел // Изв. АН СССР, сер. физич. — 1981. — Т. 45, № 2. — С. 245–252.
620. Кирпа В. И., Кузьминых А. С., Попов В. В. Установка для измерения экзоэмиссии и люминесценции радиационно-окрашенных кристаллов в режиме фракционного нагрева // Радиационно-стимулированные явления в твердых телах : межвуз. сб. — Т. 5. — Свердловск : УПИ им. С. М. Кирова, 1983. — С. 33–38.
621. Тале И. А., Кортон В. С., Попов В. В. Экзоэлектронная и люминесцентная спектроскопия электронных ловушек при фракционном нагреве // Изв. ВУЗов, сер. физика. — 1982. — Т. 1. — С. 89–90.
622. Tale I. Trap spectroscopy by the fractional glow technique // Phys. Status Solidi (a). — 1981. — V. 66. — P. 65–75.
623. Tale I., Tale V., Rosa J. The field fluctuational model of thermally stimulated processes in ferroelectric  $\text{LiNbO}_3$  // Solid State Commun. — 1983. — V. 48, № 2. — P. 135–137.

624. Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами / Ю. Р. Закис, Л. Н. Канторович, Е. А. Котомин [и др.]. — Рига : Зинатне, 1991. — 382 с.
625. Антонов-Романовский В. В. Кинетика люминесценции кристаллофосфоров. — М. : Наука, 1966. — 324 с.
626. Котомин Е. А., Ронис В. Ф., Тале И. А. Разрешающая способность метода ФТФ // Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук. — 1974. — Т. 5. — С. 63–68.
627. Огородников И. Н., Кирпа В. И., Кружалов А. В. Спонтанная эмиссия BeO и флуктуационная перестройка структуры. 1. Монокристаллы // Журнал технической физики. — 1993. — Т. 63, № 5. — С. 70–80.
628. Огородников И. Н., Кирпа В. И., Кружалов А. В. Спонтанная эмиссия BeO и флуктуационная перестройка структуры. 2. Керамика // Журнал технической физики. — 1995. — Т. 65, № 12. — С. 85–92.
629. Огородников И. Н., Кружалов А. В. Термостимулированная люминесценция BeO и флуктуационная перестройка структуры // Журнал технической физики. — 1995. — Т. 65, № 6. — С. 64–75.
630. Blak A. R., Muccilo P., Watanabe S. Effect of gamma radiation on the thermoelectret state of BeO // Proc. Int. Symp. Electrets Dielectrics (1975). — 1977. — P. 365–369.
631. Muccilo R., Blak A. R. Thermoelectret properties of BeO // J. Nucl. Mater. — 1976. — V. 61, № 1. — P. 66–70.
632. Люминесценция автолокализованных экситонов в  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / П. А. Кулис, З. А. Рачко, М. Е. Спрингис [и др.] // Тез. докл. VIII Всесоюзн. конф. по физике вакуумного ультрафиолета и его взаимодействию с веществом. — Рига : Латв. ГУ им. П. Стучки, 1986. — С. 53.
633. Кузнецов А. И., Абрамов В. Н., Уйбо Т. В. Рентгенолюминесцентные и термолюминесцентные проявления автолокализации экситонов в Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Опт. и Спектроск. — 1985. — Т. 58, № 3. — С. 603–606.
634. Огородников И. Н., Кружалов А. В., Маслов В. А. Особенности термостимулированной люминесценции BeO в области трансформации автолокализованных экситонов // Журнал технической физики. — 1994. — Т. 64, № 3. — С. 100–108.
635. Ogorodnikov I. N., Kruzhlov A. V. Mechanisms of energy transport in BeO over the temperature region of self-trapped exciton transformation // Proc. SPIE. — 1997. — V. 2967. — P. 42–47.



## Предметно-именной указатель

### А

Автолокализация 111  
барьер 129  
Адсорбаты 231  
Аминов Г. (*Aminoff*) 45  
Ангармонизм 59, 70  
Атмосфера  
азот 227  
кислород 138, 156  
пары бериллия 138

### Б

Барн 209  
Белов Н.В. 55  
Беляев Р.А. 72  
Берцелиус И.Я. 46  
Большой адронный коллайдер 41  
Бромелль М. 45

### В

Ван-Хова особенности 105  
Вектор волновой 60  
Взаимодействие  
обменное 145  
сверхтонкое 151  
спин-орбитальное 99  
экситон-фононное 129  
электрон-фононное 176  
Возгонка примесей на стоки 157  
Воклен Л. 45  
Вырождение случайное 99

### Г

Габитус 77  
игольчатый 73  
пирамидальный 54, 73  
пластинчатый 54, 73  
призмный 54, 73  
Гаусса кривая 117  
Генератор Ван де Граафа 78  
Гидрооксид бериллия 71, 156  
Глицин 46  
Группа симметрии  
 $C_{3v}$  149, 166, 167, 172

$O_h$  172  
гексагональная 182  
неприводимое представление 166  
несимметричная 49

### Д

Детектор излучения  
ТЛД-считыватель  
Teledyne Isotopes 7300 227  
ТСЭЭ-ТСЛ комбинированный 156  
Дефект  
вакансия 159  
внедрения 161  
междоузельный атом 159  
пузырек газовый 156  
радиационный 155  
френкелевская пара 13  
эмиссионно-активный 156  
Дефектообразование по  
Френкелю 171, 210, 216  
Шоттки 138, 210  
Дивакансия  
анионно-катионная 151, 154, 207,  
217, 220, 224  
катион-катионная 148, 208  
Дилатометр кварцевый 68  
Диффузия  
дейтерия 156  
третия 156  
Дихроизм  
коротковолновых полос 126  
оптическое поглощение 167  
Длина пробега проективная 156  
Доза  
ионизационная 12  
поглощенная 21  
экспозиционная 191, 213  
Дыкман И.М. 111  
Дырка  
автолокализованная 111  
молекулярный ион 111  
ядро АЛЭ 111

### З

Закон  
Беккереля 119

антибатный 252  
затухания  
    бимолекулярный 124  
    мономолекулярный 120  
    экспоненциальный 123, 131  
тушения Мотта 118, 248, 252  
Замещение иона  
    гетеровалентное 141, 149  
    изовалентное 142  
Зона  
    Бриллюена 59, 80, 94  
    останова ионов 156

**И**

Излучение  
    азотного лазера 223  
    бета 14  
    гамма 11, 207  
    диполя 129  
    надпороговое 189  
    нейтроны 13  
    подпороговое 189  
    протоны 207  
    рентгеновское 11, 220  
    ротатор 128  
    синхротронное 90  
    тормозное 14  
    фотонное 11  
Имплантация ионов  
    аргон 157  
    бор 156  
    гелий 157  
    дейтерий 156  
    ксенон 157  
    литий 159  
    мышьяк 156  
    фосфор 156  
    цинк 159  
Интеграл  
    перекрытия 80  
    резонансный 127, 167  
Интегральная оптика 158  
Интерстициал  
    бериллиевый 159, 213, 224  
    дислокационные петли 207  
    катионный 213, 215, 217, 224  
    кислородный 121, 155, 159, 171, 213, 220, 223  
    цинковый 162  
Иодсодалиты 153

## **К**

Керамика  
    American Lava Company 227  
    Berillco 72  
    Brush 72  
    Consol 72  
    Mincon 72  
    Thermalox 195  
    Thermalox-995 227  
    Thermalox-999 227  
    бериллиевая 44  
    горячепрессованная 228, 254  
Кинетика  
    больцмановская 237, 244  
    затухания  
        ИКЛ 119  
        КОП 124  
        бимолекулярная 124  
        мономолекулярная 120  
        экспоненциальная 120  
    накопления дефектов 189  
Клементьева Л. В. 45  
Континуум диэлектрический 130  
Концепция электронных возбуждений 79  
Коррекция самовзаимодействия 187  
Корреляции межэлектронные 81  
Край фундаментального поглощения 89  
Кристалл  
    ионный 162  
    криогенный (инертных газов) 133  
    кубический 172, 189  
    нецентральносимметричный 59  
    пироэлектрический 225  
    сегнетоэлектрический 225, 231  
Крукс В. (Crookes) 116

## **Л**

Лаборатория Лос-Аламосская 200  
Ландау Л. Д. 111  
Лиганд  
    лиганд-лиганд  
        разрыхление 149  
        связывание 149  
Линейная передача энергии 37  
Линейный пироэлектрик 58  
Лобач В. А. 84  
Люминесценция  
    горячая 133  
    катодолюминесценция 240

краевая 129, 134  
 рекомбинационная 248  
 стационарная 248  
 термостимулированная 130, 135, 174, 190  
 триболюминесценция 227  
 туннельная 180, 201

## М

### МОП-структура

затвор 15  
 исток 15  
 канал 16  
     п-типа 16  
     р-типа 16  
     инверсный 16  
     индуцированный 16  
     собственный 16  
     строенный 16  
 напряжение  
     отсечки 17  
     пороговое 17  
 подложка 15  
 сток 15

Маслов В. А. 76, 78

### Междоузлие

октаэдрическое 161, 162  
 тетраэдрическое 161, 162

Менделеев Д.И. 46

### Металл

алюминий 45, 49  
 бериллий 45  
 вольфрам 74, 157  
 кобальт 45  
 молибден 77  
 платина 77  
 свинец 45  
 сталь 49  
 титан 46  
 цирконий 46

### Метод выращивания

Вернейля 72  
 Стокбаргера 72  
 Чохральского 72  
 газотранспортный 72  
 гидротермальный 72  
 флюсовый 72, 157

### Метод исследования

Берга–Баррета 78  
 ДЭЯР 125, 146  
 Ланга 78

ОДМР 207

РФЭС 109

ТСЭЭ-ТСЛ синхронно 156

Фудживара 78

ЭАТЛ 202

ЭПР 121, 125

ЭСХА 109, 309

дилатометрии 66

дифференциальный термический анализ 155, 217

каналирование ионов 159

магниторезонансный 141

микроскопия

    сканирующая 156

    электронная 156

неупругое рассеяние

    нейтронов 69

    рентгеновских фотонов 109

оптическая перезарядка центров 196

поляризационные отношения 128

пучковый

    каналирование ионов 160

    резерордовское обратное рассеяние 157

    сканирование поверхности 157

развернутый газовый анализ 156

фотообесцвечивание 193

фрагментарный 78

фракционное термовысвечивание 193, 234

характеристическое рентгеновское излучение 157

ядерные реакции 156

### Метод обработки

облучение

    быстрыми нейтронами 153, 170

    имплантация ионов 155

    реакторными нейтронами 158

    рентгеновским излучением 220

    электронами 170

отжиг

    изотермический 26

    изохронный 26, 160, 221

    продолгованный 24

    термовакuumная тренировка 228, 230, 240

    термоциклирование 227

радиационное стимулирование

    очистка 158

    просветление 158

термохимия

- аддитивное окрашивание 170
  - термическое окисление 19, 156
  - термодиффузия 140
  - Метод расчета
    - $X_\alpha$ -рассеянных волн 85, 187, 309
    - FLAPW-GGA 71
    - MOLSTAT 161
    - TRIM 158
    - Джонсона 86
    - КРЭЯ 81, 182, 309
    - ЛМТО ПАС 84, 182, 309
    - МО ЛКАО 79, 309
    - Мотта–Литтелтона 162
    - ППДП 309
    - Хартри–Фока 81, 127
    - Хедина–Лундквиста 82
    - Хоэнберга–Кона–Шема 82
    - Эвальда 163
    - Эйлера 163
    - интеграл свертки 131
    - кристаллического кластера 182, 309
    - маффин-тин орбиталей 84
    - молекулярная
      - динамика 161
      - статика 161
    - плоских волн
      - DFT 309
      - ортогонализированных 309
      - присоединенных 80, 309
    - полнопотенциальный ППВ 71
    - псевдопотенциала 182
    - расширенного псевдопотенциала 79
    - функционала плотности 82, 309
  - Механизм
    - ионизационный 10
    - концентрирующий 37
    - ударный 10
  - Микрокристаллит 163
  - Минерал
    - аквамарин 45
    - берилл 45, 106
    - берtrandит 45
    - гельвин 45
    - даналит 45
    - изумруд 45
    - кварц 121
    - сапфир 44
    - фенакит 45, 106
    - хризоберилл 45, 106
  - Мишень имплантации
    - керамика 156
    - монокристалл 157
    - пленка 156
  - Модель
    - Ванье 94, 96
    - Ванье–Мотта 102, 129
    - Дебая 63
    - Доу–Редфилда 92
    - Кинетических частиц 241
    - Мотта и Стонхема 121
    - Пайерлса 104
    - Пэна, однозонная 53
    - Тоезавы 92
    - Хуанга–Борна 53
    - Ширмера 127
    - Эйнштейна 69
    - автолокализации дырок 111
    - внедренного кластера 187
    - внутриполяронная 170
    - гексагонального кубододекаэдра 55
    - дырочного полярона малого радиуса 125
    - жестких ионов 61
    - квазихимических реакций 241
    - кластерная 85
    - оболочечная 61, 210
    - переменных микрополей 92
    - поляризуемости 53
    - поляронная 166, 169
    - примесного аналога полярона 197
    - свободных электронов 104
    - теплового расширения 69
    - термоактивационная 26
    - точечных ионов 188
    - туннельная 24
    - флуктуационная перестройка структуры 241
  - Модуль
    - всестороннего сжатия 66
    - упругой податливости 69
  - Молекулы двухатомные дейтерия 156
  - Молекулярный ион 144
  - Моментальная локализация 92
  - Мультиплетность
    - по спине 175
    - состояний АЛЭ 123
- ## Н
- Нейтроны
    - замедлитель 208
    - отражатель 208
    - распухание решетки 208
    - реакторное облучение 158, 208

**О****Оксид**

- алюминия 44, 46, 121, 125, 127, 173, 189
- бериллия 45, 46
- иттрия 189
- кальция 73, 153, 172, 173
- кремния 13, 15, 121
- магния 73, 81, 134, 153, 172, 173
- стронция 73, 153
- цинка 54, 59, 101
- циркония 73

**Орбиталь**

- антисвязывающая 79
- атомная 82
- разрыхляющая 141, 142, 149
- связывающая 79
- слабодиспергированная 136

Остермен С. Б. 73, 75

**П**

Пайерлс Р.Е. 104

**Параметр**

- Грюнайзена 70
- модовый 69

**Парциальный состав**

- дна зоны проводимости 99
- потолка валентной зоны 99

Пекар С. И. 111

**Переход**

- внутриполяронный 167
- диполь-запрещенный 102
- диполь-разрешенный 102
- зона-зона 176
- межзонный 104
- межполяронный 166
- непрямой 81
- поляронный 125
- синглетный разрешенный 122
- триплетный запрещенный 122

**Пероксидный мостик 121****Пик ТСЛ**

- дозиметрический 191
- низкотемпературный 200

Пирозлектрик линейный 225

Плоскость спайности 49

**Поглощение**

- внутриполяронное 126, 167
- инфракрасное 60
- межполяронное 125, 166

оптическое короткоживущее 123

**Подвижность**

- дырок 19
- радиационно-стимулированная 24
- электронов 18

Подзатворная область 16

**Поле**

- деформированное 37
- кулоновское 14

**Поляризация**

- диполь-релаксационная 232
- ионно-релаксационная 232
- пи 122
- поляризационные отношения 128
- сигма 122
- спонтанная 59

**Полярон**

- большого радиуса 127
- дырочный 18
- малого радиуса 125
- туннелирующий 127

Поперечное сечение 37

**Постоянная**

- Больцмана 27, 92
- Грюнайзена 61, 69
- Маделунга 50
- СТС 152, 185
- сверхтонкого взаимодействия 141, 143, 188

**Потенциал**

- Мотта–Литтелтона 210
- короткодействующий 196
- кулоновский 217
- парного взаимодействия 162
- примесного центра 196
- самосогласованный 82

**Потери энергии**

- ионизационные 14
- миграционные 37
- на упругие столкновения 14
- радиационные 14
- электронные 155, 159
- ядерные 159

**Правило**

- Урбаха 92
- отбора
- $\Delta M_S = 1$  146
- Лапорта 126, 167
- запрет по спине 172
- запрет по четности 172

**Превращение**

- полиморфное 51

Приближение

Дебая 63  
МО ЛКАО 79, 81  
Мотта–Литтелтона 210  
ППДП 81  
Эйнштейна 69  
адиабатическое 93, 129  
атомной сферы 84  
маффин-тин 85  
одноэлектронное 105  
сильной связи 80

Примесные ионы

алюминий 55, 77, 115, 131, 142  
барий 55  
бор 55, 115, 124, 131, 141, 142, 165  
водород 35  
вольфрам 157  
гетеровалентные 115  
изовалентные 115  
кальций 134  
кремний 77  
литий 55, 115, 125, 165  
магний 131, 133, 134  
медь 140, 142  
серебро 116  
фосфор 77  
фтор 149  
цинк 55, 115, 131, 133, 134, 143

Профиль концентрационный 20, 158, 159

**Р**

Радиационный пояс планеты 9

Радиус Бора 25

Распределение

Больцмана 180, 237  
угловое выхода ионов 160

Рассеяние

комбинационное 60  
многократное 85  
неупругое  
нейтронов 69  
рентгеновских фотонов 109

Расщепление

кристаллическим полем 101, 167, 172  
спин-орбитальное 100

Рашба Э.И. 111

Реабсорбция 180

Реакция

деление ядер 14

захват радиационный 14

рассеяние

неупругое 14

упругое 14

ядерная 14

Релаксация

излучательная 202  
оптической плотности 123  
парамагнитных центров 194  
пострадиационная 24  
решетки 196, 225  
свободного экситона 129, 130, 206, 225  
сигнала ЭПР 195

Решетка

ГПУ 50, 52  
гексагональная 59  
тетрагональная 51

**С**

Самозахват

двухгалоидный 111  
одноцентральной 111

Сборка рекомбинационная 129

Светосумма парциальная 193

Свечение экситоноподобное 121

Сила осциллятора 181

Слой Дебая 138

Смещение ионов

ангармоническое 59, 66  
динамическое 67  
среднеквадратическое 67

Соотношение

Крамерса–Кронига 95, 108  
дисперсионное 108  
кинематическое 160

Состояние

диамагнитное 154  
нерелаксированное 129  
с переносом заряда 153  
синглетное 122, 145  
триплетное 122  
экситон с переносом заряда 95

Спектры

ВУФ-отражения 114  
ИК отражения 53  
КР 53  
Оже электронов 157  
РОР/К 161  
ТСЛ 199  
ЭПР 140

- ЯМР 53  
времяразрешенные 132  
высокопольные 146  
катодолюминесценции 114  
колебательные 63  
короткоживущего поглощения 124  
низкопольные 145  
одноэлектронные 85  
оптические 53  
оптических постоянных 104  
оптического поглощения 140  
плотности мощности 28  
поглощения 88, 91  
рассеяния нейтронов 63  
реакторных нейтронов 209  
резерфордовского обратного рассе-  
яния 157  
рентгеноэмиссионные 84, 85  
стационарной люминесценции 132  
туннельной люминесценции 202  
фононные 63, 162  
фотообесцвечивания 166  
фоторазрушения 196  
фракционного термовысвечивания 193  
характеристического рентгеновско-  
го излучения 157  
шумового напряжения 28  
экситонные 95  
Спин-гамильтониан 141  
Стоксов сдвиг 111  
Структура  
  вюрцита 49, 54, 126, 154, 188  
  зонная 82  
  каменной соли 61  
  плотноупакованная 126  
  рутила 51  
  слоистая сморщенная 52  
  электронная энергетическая 79  
Сульфид кадмия 59
- Т**
- Таблица  
  Менделеева Д.И. 46, 165  
  матрица термодинамического потен-  
  циала 56  
Температура  
  Дебая 70  
  Эйнштейна 69  
Тензор  
  Грюнайзена 70  
  Ланде 144
- Теория  
  Кинчина–Пиза 209  
  изоморфной взаимозаместимости 139  
  изоморфной смесимости 55  
  фракционного термовысвечивания 193  
Термин технический  
  base (B) 30  
  bipolar junction transistor (BJT) 30  
  border traps 27  
  channel leakage 17  
  collector (C) 30  
  cross section 36  
  depletion mode device 16  
  displacement in the bulk 31  
  drain (D) 15  
  edgeless layout 40  
  emitter (E) 30  
  enclosed layout 40  
  enhanced low dose rate sensitivity  
  (ELDRS) 34  
  enhancement mode device 16  
  field effect transistor (FET) 15  
  field oxide 17, 23  
  flicker noise 27  
  forward transconductance 17, 24  
  fractional charge yield 19  
  funneling mechanism 37  
  gate (G) 15  
  gate oxide 17  
  guard rings 44  
  hard 36  
  hardening by design 40  
  hardening by layout 40  
  hardening by process 40  
  heterojunction bipolar transistor (HBT)  
  35  
  interface 17  
  interface traps (IT) 18  
  isochronal annealing test 26  
  isothermal annealing test 26  
  latch-up effect 40  
  leakage current 23  
  linear energy transfer (LET) 37  
  local oxidation of silicon 23  
  long-term annealing 24  
  metall–oxide–semiconductor (MOS)  
  15  
  multiple bit upset (MBU) 36  
  noise 17  
  oxide 17  
  oxide traps (OT) 18  
  parasitic path 40

- passivation oxide layer 31
- radiation-tolerant 33
- retrograde wells 40
- shallow trench isolation 23
- shallow trench isolation (STI) 40
- silicon on insulator (SOI) 44
- silicon on sapfir (SOS) 44
- single event burnout (SEB) 36
- single event effect (SEE) 11
- single event gate rupture (SEGR) 36
- single event latch-up (SEL) 36
- single event transient (SET) 36
- single event upset (SEU) 36
- single events effects (SEE) 36
- soft 36
- source (S) 15
- substrate (SB) 15
- thermal detrapping model 26
- thermal noise 27
- threshold voltage 17
- total dose effect (TDE) 10
- total ionizing dose 12
- tunneling model 24
- white noise 27
- Термин физический
  - $X_\alpha$ -scattered waves ( $X_\alpha$ -SW) 309
  - augmented plane waves (APW) 309
  - complete neglect of differential overlap (CNDO) 309
  - crystalline cluster (CC) 309
  - density functional theory (DFT) 309
  - electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA) 309
  - linear muffin-tin orbitals – atomic sphere approximation (LMTO ASA) 309
  - molecular orbital – linear combination of atomic orbitals (MO LCAO) 309
  - orthogonalised plane waves (OPW) 309
  - plane waves (PW) 309
  - quasimolecular extended elementary cell (QEEC) 309
  - resonant inelastic x-ray scattering (RIXS) 109
- Транзистор
  - МОП 10
  - ПТУП 27
  - биполярный 10, 30
  - на гетеропереходах 35
  - с короткой базой 33
- Туннелирование 149
- У**
  - Уравнение
    - Сельмейера 49
    - Шредингера 82, 86, 183
  - Уровень
    - Ферми 20
    - акцепторного центра 20
    - донорного центра 20
- Ф**
  - Фактор
    - Дебая–Валера 67
    - Ланде 214
    - Хуанга–Риса 176
    - анизотропии 209
    - частотный 242
  - Фединг
    - оптический 193
    - термический 35
  - Флуктуационное разупорядочение
    - перестройка структуры 225
    - размытый фазовый переход 232
  - Флуктуация стохастическая 27
  - Фононы
    - LO 167
    - актуальные 127
    - акустические 60
    - оптические 60
  - Форма линии
    - гауссова 111, 167, 181
    - лоренцева 111
  - Формула
    - Мотта 118
    - Смакулы 181
  - Фотоконверсия F-центров 173, 174, 187
  - Фотопроводимость 173
  - Фракционный выход заряда 19
  - Френкелевская пара дефектов
    - анионная 207
    - катионная 155, 207
  - Френкель Я. И. 111
  - Функция
    - Ванье 87
    - однофононных состояний 63
    - потерь энергии 108
- Х**



## Химическая формула

AgCl 111  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  112, 121, 125, 127, 132, 136, 173, 182, 189, 247, 253  
 $\text{BaTiO}_3$  231  
 $\text{Be}_2\text{SiO}_4$  106  
 $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  45, 106  
 $\text{BeAl}_2\text{O}_4$  106  
 $\text{CaO}$  153, 172, 173, 207, 211  
 $\text{CdS}$  59  
 $\text{LiNbO}_3$  231  
 $\text{LiPO}_3$  77  
 $\text{MgO}$  112, 134, 136, 151, 153, 172, 173, 207, 211  
 $\text{MgO:Be}$  197  
 $\text{MgO:Ca}$  112, 197  
 $\text{NaBr}$  133  
 $\text{NaCl:Ag}$  116  
 $\text{NaI}$  132, 133  
 $\text{Si}$  13  
 $\text{SiN}$  19  
 $\text{SiO}_2$  13, 15, 112, 121, 207  
 $\text{SrO}$  153  
 $\text{SrO:Mg}$  197  
 $\text{Y}_2\text{O}_3$  112, 182, 189, 247  
 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  112, 121, 132, 189  
 $\text{YAlO}_3$  112, 121, 189, 247  
 $\text{ZnO}$  54, 59, 101, 211

## Ц

### Центры

F-агрегатные 171  
 адсорбционной природы 231  
 акцепторные 20  
 антиузельные 207  
 донорные 20, 187  
 дырочные  
 $[\text{Li}]^0$  125  
 $\text{V}_\text{В}$  124, 146  
 $\text{Me}^{2+}\text{O}^-$  197  
 $\text{V}^-$  143  
 $\text{V}^0$  144  
 стабильные 124  
 захвата  
 интерфейсные 17  
 оксидные 18  
 окраски 123  
 $\text{F}$  151  
 $\text{F}^+$  150  
 F-типа 129  
 $\text{P}^-$  151, 207

### примесные

$[\text{Li}]^0$  125  
 $\text{Al}^{3+}$  142  
 $\text{B}^{3+}$  141  
 $\text{B}^{3+}(\text{oct})$  142  
 $\text{Cu}^{2+}$  140, 142  
 $\text{F}^{2-}$  149  
 $\text{Me}^+$  197  
 $\text{Zn}^{2+}$  143

эмиссионно-активные 156

## Ч

### Частота

Дебая 63  
 Эйнштейна 69  
 плазменная 106

Частотный фактор средний 193

## Ш

Шкала Мооса 49

Шурупов Ю. В. 75

## Э

### Экситон

автолокализованный 111  
 водородоподобная серия 103  
 нерелаксированный 129  
 прямой 98  
 с переносом заряда 95  
 свободный 112  
 сильносвязанный 111  
 синглетный 132  
 слабосвязанный 111  
 триплетный 132

Электронные возбуждения 79

высокой плотности 156  
 диссипация 158  
 дырки 79  
 плазмоны 79, 106  
 фононы 79  
 экситоны 79

электроны проводимости 79

### Электронный шум

$1/f$  27  
 белый 27  
 тепловой 27  
 фликкер 27

### Эмиссия

автоэлектронная 231

- спонтанная 229
  - фотостимулированная 230
  - экзоэлектронная 229
  - Энергия
    - активации
      - миграции 162
      - средняя 193
      - тушения 119, 175, 248, 252
    - атома отдачи 209
    - миграции 162
    - образования дефектов 161
    - пики
      - Оже электронов 157
      - ТСЛ 254
    - смещения пороговая 210
  - Энтальпия 51, 66
  - Энтропия 66
  - Эффект
    - Комптона 10, 12
    - Яна–Теллера 196
    - вторичный
      - аморфизация поверхности 156
      - диффузия 155
      - перезарядки парамагнитных центров 155
    - единичного события 11
    - каналирования
      - ионов 159
      - протонов 78
    - образования пар 12
    - первичный
      - возбуждение электронной подсистемы 155
      - останов и накопление ионов 156
    - пирозлектрический 59, 228
    - полной дозы 10
    - пороговый 13
    - пьезоэлектрический 59
    - радиационный 9
      - необратимый 9
      - обратимый полностью 9
      - обратимый частично 9
    - самозахвата 111
    - тиристорный 36, 38
    - фотоэффект 12
    - экранирования 196
- Я**
- Ядерный реактор 208
  - Ядро отдачи 14
  - Ян–Теллер
    - потенциал примесного центра 196
    - стабилизация дырочного ядра 127
    - энергия стабилизации 130, 167

## Приложения

### А. Электронное строение оксида бериллия

Список сокращенных обозначений расчетных и экспериментальных методов, использовавшихся для исследования электронной структуры оксида бериллия и приведенных в табл. 8.3:

- КК – кристаллический кластер  
(англ. *crystalline cluster*, CC);
- КРЭЯ – квазимолекулярная расширенная элементарная ячейка  
(англ. *quasimolecular extended elementary cell*, QEEC);
- ЛМТО ПАС – линейные маффин-тин орбитали в приближении атомных сфер (англ. *linear muffin-tin orbitals – atomic sphere approximation*, LMTO ASA);
- МО ЛКАО – молекулярная орбиталь – линейная комбинация атомных орбиталей (англ. *molecular orbital – linear combination of atomic orbitals*, МО LCAO);
- ОПП – ортогонализированные плоские волны (англ. *orthogonalised plane waves*, OPW);
- ПП – плоские волны (англ. *plane waves*, PW);
- ППВ – присоединенные плоские волны (англ. *augmented plane waves*, APW);
- ППДП – полное пренебрежение дифференциальным перекрытием (англ. *complete neglect of differential overlap*, CNDO);
- ТФП – теория функционала электронной плотности  
(англ. *density functional theory*, DFT);
- Х альфа РВ –  $X_\alpha$ -рассеянные волны  
(англ.  *$X_\alpha$ -scattered waves*,  $X_\alpha$ -SW);
- ЭСХА – электронная спектроскопия для химического анализа  
(англ. *electron spectroscopy for chemical analysis*, ESCA).

Таблица 8.3

Параметры электронной структуры BeO

№ п. п.	Методика расчета или эксперимента	Вклад АО элементов		Симметрия		$E_g$ , эВ	$E_v$ , ( $E_{v1}$ ), эВ	$E_{v2}$ , эВ	$\hbar\omega_p$ , эВ	Ссылка
		Потолок ВЗ	Дно ЗП	Потолок ВЗ	Дно ЗП					
i	ii	iii	iv	v	vi	vii	viii	ix	x	xi
1	Расчет МО ЛКАО полуэмпирический	—	—	$\Gamma_1, \Gamma_6$	$\Gamma_1, \Gamma_6$	13.94	(4.5)	—	—	[128]
2	Расчет МО ЛКАО полуэмпирический	—	—	—	—	16.96	—	—	28.3	[221]
3	Расчет МО ЛКАО ППВ; сильная связь	—	—	$M, \Gamma \rightarrow T \rightarrow K$	—	—	18 (7)	—	—	[222]
4	Расчет МО ЛКАО ППВ	—	—	$\Gamma_1$	—	—	—	—	—	[223]
5	Расчет КРЭЯ МО ЛКАО ППДП	O 2p с при- месью Be 2p	Be 2s (70%) O 2s (30%)	$\Gamma_1$	$\Gamma_1$	11.70	(4.2)	4.9	—	[224]
6	Расчет ПП, функ- ционал плотности	—	—	$\Gamma_1, \Gamma_6$	$\Gamma_1$	7.00	19 (6.0)	3.5	—	[146, 227]
7	Расчет, эмпирический псевдопотенциал	O 2p (70%) Be 2s (30%)	Be 2s (60%) O 2p (40%)	$\Gamma_1, \Gamma_6$	$\Gamma_1$	10.80	(8.0)	4.1	—	[229]
8	Расчет методом ЛМТО ПАС	O 2p	Be 2s (85%)	$\Gamma_1, \Gamma_6$	$\Gamma_1$	7.07 (9.0)	(6.0)	—	—	[231]
9	Расчет методом $X_\alpha$ -рассеянных волн*	O 2p (95%)	2p (60%), 2s (20%) Be и O 2p (20%)	—	—	10.29	(12.84)	—	—	[232]
10	Расчет МО ЛКАО ППДП*	O 2p <sub>π</sub>	Be 2s (88%) O 2p <sub>π</sub> (12%)	—	—	10.44	(9.02)	—	—	[232]
11	Расчет методом функ- ционала плотности*	O 2p	O 3s (99%)	—	—	11.50	(2.3)	—	—	[234]

Продолжение табл. 8.3

i	ii	iii	iv	v	vi	vii	viii	ix	x	xi
12	Расчет DFT (LDA) (ЛМТО ПАС, ППВ)	O 2p	Be, O (2s, 2p)	$\Gamma_1, \Gamma_6$	$\Gamma_1$	7.23	(6.0)	—	—	[242]
13	Поглощение поликристаллической пленки	—	—	—	—	10.70	(<9)	—	16.5	[247]
14	Спектры оптических постоянных, расчет из спектров отражения (Крамерс—Крониг)	—	—	—	—	10.63 10.60 10.61 <sup>+</sup> 10.58 <sup>++</sup>	—	—	26 — 24.4 —	[92] [265] [248] [248]
15	Неупругое отражение электронов от окисленного слоя	—	—	—	—	—	—	—	24.5	[285]
16	Потери энергии электронов в тонких пленках	—	—	—	—	—	—	—	28 24 24.4	[284] [282] [286]
17	ЭСХА	—	—	—	—	8.80	21.3 (9.0)	—	—	[235, 236]

Примечание. \*) – кластерные расчеты; ориентация кристалла BeO:  $\uparrow$ ) – ( $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ ) и  $\uparrow$ ) – ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ );  $E_g$  – ширина зоны запрещенных энергий;  $E_v$  – ширина валентной зоны (ВЗ);  $E_{v1}$  – ширина верхней валентной зоны;  $E_{v2}$  – ширина нижней валентной зоны; индекс 'p' маркирует плазмоны; ЗП – зона проводимости; АО – атомные орбитали. Прочерк означает отсутствие доступных данных.

## Б. Точечные дефекты оксида бериллия

В табл. 8.4 приведены экспериментальные данные по точечным дефектам кристалла оксида бериллия. Для характеристики дефектов использована следующая система условных обозначений:

- $V^z$  – дырочный центр захвата на основе катионной вакансии ( $V_c$ ) (вакансия бериллия). После захвата дырки  $h$  на одном из окружающих анионов центр имеет зарядовое состояние  $z = 0, 1$ ;
- $V_{Me}$  – дырочный центр захвата на основе катионной вакансии, созданной в окрестности трехвалентного примесного иона  $Me^{3+}$ , где  $Me = B, Al$ ;
- $[Li]^z$  – дырочный центр захвата, созданный в окрестности одновалентного примесного катиона. После захвата дырки  $h$  на одном из окружающих анионов центр имеет эффективный (относительно решетки) электрический заряд  $z = 0$ ;
- $[Me]^z$  – дырочный центр захвата, созданный в окрестности двухвалентного (изовалентного) примесного катиона  $Me = Mg, Zn$ . После захвата дырки  $h$  на одном из окружающих анионов центр имеет эффективный (относительно решетки) электрический заряд  $z = +1$ ;
- $Me^+$  – электронный центр захвата в виде двухвалентного (изовалентного) примесного иона  $Me^{2+}$ , где  $Me = Mg, Zn$ . После захвата электрона на примесном ионе центр имеет зарядовое состояние  $Me^+$ ;
- $Me^{2+}$  – электронный центр захвата в виде трехвалентного (гетеровалентного) примесного иона  $Me^{3+}$ , где  $Me = B, Al$ . После захвата электрона на примесном ионе центр имеет зарядовое состояние  $Me^{+2}$ ;
- $F^+$  и  $F$  – электронные центры захвата (центры окраски) в виде анионной вакансии, захватившей один или два электрона.

Таблица 8.4

## Точечные дефекты в оксиде бериллия

Тип дефекта	ЭПР		ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА		Температура и механизм разрушения	Условия создания
	Параметры спектра	Условия измерения	Поглощение, эВ	ФЛ (ВФЛ), эВ		
i	ii	iii	iv	v	vi	vii
$V^- = V_c h^+$	$S = 1/2$ Изотропный $g = 2.0117$	300 K X-диапазон	4.0; 2.1	Не обнаружено	620 K $V^- \rightarrow V_c + h^+$	Рост, облучение нейтронами
$V^0 = V_c 2 h^+$	$g_{xx} = 2.0107$ $S = 1$ $g_{zz} = 2.0075$ $D = -103.7$ мТл $g_{yy} = 2.0154$ $E = -20.0$ мТл	10 K X-диапазон	Не обнаружено	Не обнаружено	550 K $V^0 \rightarrow V^- + h^+$	Рост, облучение нейтронами
$V_B = V_c h^+ - B^{3+}$ I. Аксиальный II. Неаксиальный	$S = 1$ $g_{  } = 2.0026$ $g_{\perp} = 2.0155$ $g_{  } = 2.0026$ $g_{\perp} = 2.0164$	300 K X-диапазон	3.85; 2.1	Не обнаружено	680 K $V_B \rightarrow V_B^- + h^+$	Рост, рентгенизация
$[Li]^0 = Li^+ h^+$	$S = 1/2$ $g_{  } = 2.0023$ $A_{  } = 1.37$ МГц $g_{\perp} = 2.0253$ $A_{\perp} = 9.50$ МГц СТС: $^7Li$ ( $I = 3/2, 92.6\%$ )	300 K X-диапазон	3.65; 2.1	Не обнаружено	450 K $[Li]^0 \rightarrow Li^+ + h^+$	Рост, рентгенизация
$B^{2+} = B^{3+} e^-$	$S = 1/2$ $g_{  } = 2.0035$ $A_{  } = 343.1$ МГц $g_{\perp} = 2.0044$ $A_{\perp} = 214.6$ МГц СТС: $^{11}B$ ( $I = 3/2, 80.4\%$ )	300 K X-диапазон	Не обнаружено	Не обнаружено	540 K $B^{2+} \rightarrow B^{3+} + e^-$	Рост, рентгенизация
$B^{2+} = B^{3+} e^-$ Ион бора в октаэдрическом междоузлии	$S = 1/2$ $g_{  } = 2.0023$ $A_{  } = 821.1$ МГц $g_{\perp} = 2.0028$ $A_{\perp} = 714.8$ МГц СТС: $^{11}B$ ( $I = 3/2, 80.4\%$ )	77 K Q-диапазон	Не обнаружено	Не обнаружено	$T > 90$ K $B^{2+} \rightarrow B^{3+} + e^-$	Рост, рентгенизация

Продолжение табл. 8.4

i	ii	iii	iv	v	vi	vii
$Al^{2+} = Al^{3+} e^-$	$S = 1/2$ $A_{xx} = 581.3$ МГц $g_{  } = 2.003$ $A_{yy} = 493.7$ МГц $g_{\perp} = 2.004$ $A_{zz} = 496.5$ МГц СТС: $^{27}Al$ ( $I = 5/2$ , 100 %)	300 К X-диапазон	Не обнаружено	Не обнаружено	$T > 580$ К $Al^{2+} \rightarrow Al^{3+} + e^-$	Рост, рентгенизация
$Zn^{+} = Zn^{2+} e^-$	Изотропный $S = 1$ $g = 2.0008$ $A_{\perp} = 901$ МГц СТС: $^{67}Zn$ ( $I = 5/2$ , 4.11 %)	77 К X-диапазон	Не обнаружено	Не обнаружено	310 К $Zn^{+} \rightarrow Zn^{2+} + e^-$	Рост, рентгенизация
$F^{+} = V_a e^-$	Изотропный $g = 2.0030$ ССТС: $A_{  } = 11.2$ 4 ядра $^9Be$ ( $I = 4 \times 3/2$ , 100 %)	77 К X-диапазон	5.4	3.9 (5.4)	$T > 900$ К	Облучение нейтронами
$F = V_a 2 e^-$	Основное состояние — синглет $S = 0$		6.6	5.0 3.4 (6.0)	$T > 900$ К	Облучение нейтронами
$P^{-} = V_a V_c e^{-}$	Изотропный $g = 2.0030$ ССТС: $A_{  } = 25.2$ МГц 3 ядра $^9Be$ ( $I = 3 \times 3/2$ , 100 %)	300 К X-диапазон	Не обнаружено	Не обнаружено	$T > 900$ К, ионные процессы	Облучение нейтронами $T_a = 700$ К
Комплексы (V-типа) (I) (II) (III)	Изотропный $g = 2.0150$ , $S = 1/2$ В ЭПР не зарегистрирован Изотропный $g = 2.0096$ , $S = 1/2$	300 К X-диапазон	4.05	1.97 (3.5) 2.12 (4.15) 2.03 (3.76, 4.7)	$T > 650$ К $T > 800$ К $T > 1100$ К	Облучение нейтронами $T_a = 400-650$ К $T_a = 700-1100$ К

Примечание. ФЛ — максимум полосы фотолюминесценции; ВФЛ — максимум спектра возбуждения ФЛ; ЭПР — электронный парамагнитный резонанс;  $T_a$  — температура отжига кристаллов BeO после облучения потоком реакторных нейтронов.



## В. Электронная структура точечных дефектов

Таблица 8.5

Параметры электронной структуры кластеров  
[BO<sub>4</sub>]<sup>6-</sup> и [AlO<sub>4</sub>]<sup>6-</sup>

№	Сим-мет-рия	Энер-гия, эВ	Парциальный состав						Меж-сферная область
			Ме		О (аксиал)		О (экватор)		
			<i>s</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>p</i>	
[BO <sub>4</sub> ] <sup>6-</sup>									
3	5 <i>a</i> <sub>1</sub> <sup>-</sup>	11.69	—	0.013	0.024	0.028	—	0.060	0.715
	5 <i>a</i> <sub>1</sub> <sup>+</sup>	11.27	—	0.013	0.027	0.041	—	0.061	0.721
	4 <i>a</i> <sub>1</sub> <sup>-</sup>	10.66	—	—	0.044	0.031	0.040	0.036	0.669
4	4 <i>a</i> <sub>1</sub> <sup>+</sup>	10.18	—	—	0.042	0.032	0.044	0.036	0.672
1	3 <i>a</i> <sub>1</sub> <sup>-</sup>	-0.82	—	—	—	0.503	—	0.120	0.127
	3 <i>a</i> <sub>1</sub> <sup>+</sup>	-1.12	—	—	—	0.508	—	0.118	0.127
	...	...	...	...	...	...	...	...	...
	1 <i>e</i> <sup>-</sup>	-3.65	—	—	—	0.237	—	0.172	0.232
	1 <i>e</i> <sup>+</sup>	-3.94	—	—	—	0.229	—	0.172	0.237
2	1 <i>a</i> <sub>1</sub> <sup>-</sup>	-4.43	0.021	—	—	0.131	—	0.172	0.255
	1 <i>a</i> <sub>1</sub> <sup>+</sup>	-4.80	0.020	—	—	0.176	—	0.172	0.263
[AlO <sub>4</sub> ] <sup>6-</sup>									
3	5 <i>a</i> <sub>1</sub> <sup>-</sup>	10.63	—	0.013	0.028	0.043	—	0.068	0.699
	5 <i>a</i> <sub>1</sub> <sup>+</sup>	10.15	—	0.014	0.030	0.039	—	0.070	0.703
	4 <i>a</i> <sub>1</sub> <sup>-</sup>	9.65	—	—	0.038	0.015	0.041	0.015	0.650
4	4 <i>a</i> <sub>1</sub> <sup>+</sup>	9.34	—	—	0.040	0.028	0.047	0.035	0.655
1	3 <i>a</i> <sub>1</sub> <sup>-</sup>	-1.50	—	—	—	0.677	—	0.058	0.115
	3 <i>a</i> <sub>1</sub> <sup>+</sup>	-1.76	—	—	—	0.680	—	0.065	0.114
	...	...	...	...	...	...	...	...	...
	1 <i>e</i> <sup>-</sup>	-3.84	—	—	—	0.069	—	0.240	0.232
	1 <i>e</i> <sup>+</sup>	-4.08	—	—	—	0.077	—	0.237	0.237
2	1 <i>a</i> <sub>1</sub> <sup>-</sup>	-3.87	0.010	—	—	0.097	—	0.259	0.200
	1 <i>a</i> <sub>1</sub> <sup>+</sup>	-4.13	0.015	—	—	0.090	—	0.259	0.206

Примечание. Me – примесный катион (B<sup>3+</sup> или Al<sup>3+</sup>; О (аксиал), О (экватор) – аксиальный или экваториальный ионы кислорода в окружении примесного катиона.

Таблица 8.6

Параметры электронной структуры кластеров  
[ZnO<sub>4</sub>]<sup>7-</sup> и [LiO<sub>4</sub>]<sup>6-</sup>

№	Сим-мет-рия	Энер-гия, эВ	Парциальный состав						Меж-сферная область
			Me		O (аксиал)		O (экватор)		
			<i>s</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>p</i>	
[ZnO <sub>4</sub> ] <sup>7-</sup>									
3	5 <i>a</i> <sub>1</sub> <sup>-</sup>	10.63	—	—	—	0.028	—	0.013	0.874
	5 <i>a</i> <sub>1</sub> <sup>+</sup>	10.62	—	—	—	0.028	—	0.012	0.873
	4 <i>a</i> <sub>1</sub> <sup>-</sup>	9.54	0.020	—	0.019	0.014	0.041	—	0.804
4	4 <i>a</i> <sub>1</sub> <sup>+</sup>	9.52	0.020	—	0.018	0.014	0.040	—	0.801
1	3 <i>a</i> <sub>1</sub> <sup>-</sup>	0.02	—	—	—	0.737	—	0.033	0.149
	3 <i>a</i> <sub>1</sub> <sup>+</sup>	0.00	—	—	—	0.782	—	0.018	0.150
	...	...	...	...	...	...	...	...	...
	1 <i>e</i> <sup>-</sup>	-2.96	—	—	—	—	—	0.284	0.254
	1 <i>e</i> <sup>+</sup>	-3.45	—	—	—	—	—	0.262	0.213
[LiO <sub>4</sub> ] <sup>6-</sup>									
3	5 <i>e</i>	12.20	—	—	—	0.025	0.007	0.010	0.861
	4 <i>a</i> <sub>1</sub>	11.40	0.005	—	0.017	—	—	—	0.805
2	3 <i>a</i> <sub>1</sub>	1.35	0.003	—	—	0.836	—	0.008	0.124
1	4 <i>e</i>	0.00	—	—	—	0.804	—	0.007	0.171
	3 <i>e</i>	-2.37	—	—	—	—	—	0.301	0.090
	2 <i>e</i>	-2.57	—	—	—	—	—	0.296	0.109
	1 <i>e</i>	-2.91	—	—	—	0.013	—	0.286	0.124
	2 <i>a</i> <sub>1</sub>	-3.11	—	—	—	0.014	—	0.279	0.140
	1 <i>a</i> <sub>1</sub>	-3.32	—	—	—	—	—	0.279	0.162
	1 <i>a</i> <sub>2</sub>	-3.33	—	—	—	—	—	0.279	0.162

Примечание. Me – примесный катион (Zn<sup>2+</sup> или Li<sup>+</sup>); O (аксиал), O (экватор) – аксиальный или экваториальный ионы кислорода в окружении примесного катиона.

## Г. Температурные границы проявления «аномалий» в ВеО

В табл. 8.7 представлены экспериментальные данные, касающиеся температурных интервалов, где различными методами наблюдали проявление т. н. «аномалий» в образцах оксида бериллия. Проявление этих термостимулированных *аномалий* носит явно выраженный стохастический характер, поэтому можно указать только температурные границы интервалов их преимущественного проявления в обсуждаемых процессах. В оптических и люминесцентных явлениях термостимулированные *аномалии* проявляются зачастую в виде спонтанных сцинтилляций. Несмотря на взрывной нестационарный характер возникновения термостимулированных спонтанных сцинтилляций, температурные границы зон их преимущественного проявления также достаточно стабильны. Температурные границы интервалов преимущественного проявления *аномалий*, зарегистрированных различными методами, в большинстве случаев практически совпадают, поэтому в табл. 8.7 все явления были сгруппированы по температурным интервалам проявления этих *аномалий*. При описании экспериментальных данных в табл. 8.7 были использованы следующие условные обозначения:

КЛТР – температурная зависимость коэффициента линейного термического расширения;

ТСЛ – термостимулированная люминесценция, зарегистрированная в спектрально-интегральном режиме (1.5–6.2 эВ);

ТСЭЭ – термостимулированная экзоэлектронная эмиссия;

ФТВ – фракционное термовысвечивание;

ЭАТЛ – эффективность аккумуляции туннельной люминесценции;

$\langle E \rangle$  – средняя энергия активации, определенная экспериментально методом фракционного термовысвечивания;

$\langle S \rangle$  – средний частотный фактор, определенный экспериментально методом фракционного термовысвечивания.

Таблица 8.7

Температурные границы проявления «аномалий» в BeO

№ п. п.	Краткое описание экспериментального проявления аномалий	Температурный диапазон, К								
		40–70	90–110	150–180	200–280	300–380	400–480	500–600		
		iii	iv	v	vi	vii	viii	ix		
i	ii									
1	Минимум в отрицательной части кривой КЛТР [89].	✓	✓							
2	Наложение «гребенки» на кривую ТСЛ после УФ-облуче- ния [97].	✓		✓						
3	Особенность на температурной зависимости относитель- ного изменения скорости поперечной акустической волны $\Delta V_{\perp}(T)/V_{0\perp}$ [133].				✓					
4	Спад кривой эффективности аккумуляции туннельной лю- минесценции [529].				✓					
5	Аномальное возрастание средней энергии активации по данном фракционного термовысвечивания [529].				✓					
6	Наложение спонтанных сцинтилляций на кривую ТСЛ при нагреве и при охлаждении [74].				✓		✓			
7	«Гребенка» спонтанных сцинтилляций без предвари-тель- ного возбуждения при охлаждении образца [566].				✓		✓			
8	Наложение спонтанных сцинтилляций на кривую ТСЛ [565].				✓		✓			
9	Наложение спонтанных сцинтилляций на кривую ТСЛ при охлаждении [564].					✓		✓		
10	«Плато» и пик при $T = 335$ К на кривой $C_p(T)$ [156].						✓		✓	

Примечание. КЛТР – коэффициент линейного термического расширения; ТСЛ – термостимулированная люминесценция.

Продолжение табл. 8.7

i	ii	iii	iv	v	vi	vii	viii	ix
11	Электромагнитное излучение с максимумом при 330 К [606].					✓		
12	Повышенные значения предэкспоненциального множителя (частотного фактора) $\langle S \rangle$ по данным фракционного термовысвечивания [506].						✓	
13	ТСЭЭ с грани $C_{  }$ при нагреве без предварительного облучения [588].					✓		
	ТСЭЭ с грани $C_{\perp}$ при нагреве без предварительного облучения [588].				✓	✓		
14	ТСЭЭ с грани $C_{  }$ при охлаждении без предварительного облучения [588].			✓	✓	✓		
	ТСЭЭ с грани $C_{\perp}$ при охлаждении без предварительного облучения [588].					✓		
15	Пики на кривой тока деполяризации [631].							✓
16	Пик ТСЛ в необлученной керамике BeO [564].				✓			✓

Примечание. ТСЭЭ – термостимулированная экзoeлектронная эмиссия.

*Учебное издание*

**Огородников Игорь Николаевич**  
**Иванов Владимир Юрьевич**

**РАДИАЦИОННЫЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ  
ИЗЛУЧЕНИЙ НА МАТЕРИАЛЫ  
ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ.  
ОКСИД БЕРИЛЛИЯ**

Редактор *А. А. Трофимова*  
Верстка *И. Н. Огородникова*

Подписано в печать 09.04.2019. Формат 70×100 1/16.  
Бумага писчая. Цифровая печать. Усл. печ. л. 25,8.  
Гарнитура Antiqua. Уч.-изд. л. 19,3. Тираж 40 экз. Заказ 89.

Издательство Уральского университета  
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ  
620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5  
Тел.: 8 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41  
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ  
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4  
Тел.: 8 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13  
Факс: 8 (343) 358-93-06  
<http://print.urfu.ru>





### **ОГОРОДНИКОВ ИГОРЬ НИКОЛАЕВИЧ**

Доктор физико-математических наук, профессор кафедры экспериментальной физики физико-технологического института УрФУ. Более 30 лет занимается теоретическими и экспериментальными исследованиями динамики электронных возбуждений, локализованных состояний, дефектов, люминесценции и термостимулированных процессов в широкозонных диэлектриках – оптических материалах для современной коротковолновой лазерной техники, нелинейной и интегральной оптики.

Автор более 450 научных публикаций, 6 изобретений, 23 учебно-методических изданий, в том числе 5 учебных пособий и 1 учебника.

Член Редакционной коллегии международного научного журнала «Radiation Measurements» (Elsevier); зарегистрирован в Федеральном реестре экспертов научно-технической сферы; награжден нагрудным знаком «Почетный работник высшего профессионального образования».



### **ИВАНОВ ВЛАДИМИР ЮРЬЕВИЧ**

Кандидат физико-математических наук, заведующий кафедрой экспериментальной физики физико-технологического института. Область научных интересов – исследование электронных возбуждений в широкощелевых радиационно-стойких диэлектриках при интенсивных фотонном и корпускулярном возбуждениях, исследование радиационных воздействий ионизирующих излучений на компоненты микроэлектронной техники, развитие радиационно-лучевых технологий.

Автор более 120 научных публикаций, 16 изобретений, 3 учебно-методических пособий.